

MAY 18 1929

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

51. Band, 4./5. Heft

(Mit 1 Textfigur)

(Ausgegeben im April 1929)



Leipzig 1929

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.,
Wien und Leipzig

INHALT

	Seite
Philippi E. und Galter E. , Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die Ester ungesättigter Säuren	253
Hernler F. , Die drei isomeren Toly-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4 und einige ihrer Salze	267
Philippi E. , Präparative Notizen zur Darstellung einiger aliphatischer ungesättigter Säuren und Ester	277
Zinke A. und Schniderschitsch N. , Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (XXII. Mitteilung).	280
Wegscheider R. , Über Licht- und Dunkelreaktionen mit Gegen- und Folgewirkung	285
Moser L. und Brukl A. , Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen (XV. Mitteilung).	325
Kallan A. und Brunner G. , Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure	334
Beutel E. und Kutzlnigg A. , Über die Einwirkung von Ferrocyankalium auf Silber und auf einige schwerlösliche Silberverbindungen (Mit 1 Textfigur)	369
Leithe W. , Über die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes durch optisch aktive Basen.	381
Weiß R. und Kratz A. , Über eine neue Synthese von Cumarinderivaten (II. Mitteilung)	386

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Hölzl F.**, Die Alkylierung der Tetra- und Trizyanokadmiumsäure.
Funke K. und Wolf H., Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXIII. Mitteilung.)
Pongratz A., Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXIV. Mitt.)
Zinke A. und Hirsch W., Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXV. Mitteilung.)
Kallan A. und Schachner A., Die Veresterungsgeschwindigkeiten von Fettsäuren mit äthylenglykolischer Salzsäure.
Müller W. J., Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. (Mit 1 Textfigur.)
Koller G., Ruppertsberg H. und Strang E., Über die Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Ketodicarbonsäureestern und Diketocarbonsäureestern.
Dworzak R. und Herrmann K., Über zyklische Acetale. (II. Mitteilung.)
Deußen E., Über die Zusammensetzung des Eisenfluorids.
Hölzl F., Meier-Mohar Th. und Vlditz F., Alkoxoniumhexazyankobaltiate.
Wegscheider R., Über die photochemische Umwandlung des o-Nitrobenzaldehyds.
Späth E. und Polgar N., Über die quartären Basen von Berberis vulgaris.
Späth E. und Papaloanou G., Über Phenolbasen der Angosturarinde. Synthese des Galipolins.
Dworzak R. und Pierri J., Studien über α -Brom- und Oxyaldehyde. (IV. Mitt.)

Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die Ester ungesättigter Säuren

Von

Ernst Philippi und Eberhard Galter

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1929)

Über das Studium der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf ungesättigte Säuren und deren Ester ist bereits viel gearbeitet worden. Erscheint doch dieses Kapitel der organischen Chemie in zweifacher Hinsicht der Bearbeitung wert: einerseits der wichtigen Rolle wegen, die Aminosäuren und Säureamide im Haushalte der Natur spielen, anderseits, weil in diesem Falle vornehmlich zwei Reaktionen miteinander konkurrieren, nämlich die Anlagerung an die mehrfache Bindung und die Amidierung der Estergruppe. Das Eintreten oder Ausbleiben der einen oder anderen Reaktion erscheint aber wieder geeignet, einiges Licht in das Verhalten und Wesen der mehrfachen Bindung überhaupt zu bringen. Bei der Durchsicht der Literatur über Anlagerungsreaktionen ungesättigter Verbindungen im allgemeinen erscheint es wunderlich, daß die Einwirkung von Ammoniak und Aminen im Rahmen der von Thiele, Erlenmeyer und Vorländer u. a. gepflogenen Studien über Additionsvorgänge nicht systematisch untersucht worden ist, während sich eine größere Zahl von Arbeiten über die Anlagerung von Wasserstoff, Halogen, Halogenwasserstoff, Cyanwasserstoff, Alkohol, Natrium-Malonester u. a. findet. Es dürfte dies darauf zurückzuführen sein, daß sich in der ersten Zeit nach Aufstellen der Thieleschen Theorie fast alle Aufmerksamkeit auf die konjugierten Systeme konzentrierte und namentlich die 1-4-Addition des Broms und des Wasserstoffes im Vordergrund des Interesses stand. Die diesbezüglichen Arbeiten nehmen den Hauptteil der Additionsliteratur ein, bis Hinrichsen im Jahre 1909 lehrte, daß eine nutzbringende Behandlung dieses Gebietes eher zu gewärtigen sei, wenn man alle die Addition beeinflussenden Faktoren in den Kreis der Betrachtung zieht. Obwohl die Hinrichsenschen Anschauungen neue Perspektiven für das Arbeiten auf diesem Gebiete eröffnen, sind die diesbezüglichen Forschungen mit wenigen Ausnahmen zum Stillstand gekommen, vielleicht im Hinblick auf erhoffte Überraschungen auf dem Gebiete moderner valenztheoretischer Anschauungen. Wie uns scheinen will, sehr mit Unrecht. Sollte doch eher die Theorie durch Beibringung geeigneten Materials gefördert werden, wie dies z. B. in neuerer Zeit Posner (siehe auch „Die Methoden der organischen

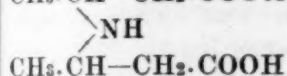
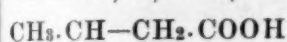
Chemie“ von J. Houben, 2. Auflage) durch seine systematischen Untersuchungen über die Hydroxylaminanlagerung, oder v. Auwers (Ann. 434, 140 ff. (1923) durch seine großzügig angelegten Untersuchungen über die Brom- und Wasserstoffaddition an Sorbinsäuren getan hat, wobei er eine Reihe wichtigerstellungsfragen eindeutig beantworten konnte.

Hinsichtlich des Ammoniaks und der Amine liegt aber überhaupt noch kein Versuch vor, durch übersichtliche Betrachtung und durch Vergrößerung des experimentellen Materials die als typisch erscheinenden Fälle herauszugreifen und sie in den Mittelpunkt der Methoden zur Darstellung von Aminosäuren, ungesättigten Säureamiden, oder Aminosäureamiden zu stellen. Die bisher vorliegenden Beobachtungen sind schwer auffindbar in der gesamten Literatur zerstreut und beschränken sich meist auf die Angabe, daß in diesem oder jenem Falle ein Aminosäureester oder ein Säureamid erhalten wurde oder nicht, oder dienen der Aufklärung eines speziellen Reaktionsverlaufes, wie z. B. die bisherigen Veröffentlichungen des einen von uns (Philippi und Mitarbeiter) auf diesem Gebiete. Wohl hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Spenner (Monatsh. f. Ch. 36, 97 [1915]) die Regel aufgestellt, daß die Addition von Ammoniak an ungesättigte Ester im allgemeinen leicht eintritt, u. zw. in allen damals bekannten Fällen derart, daß die Aminogruppe an das der Carbäthoxylgruppe entferntere Kohlenstoffatom tritt. Weiters zeigte sich schon damals eine Behinderung der Addition durch das Vorhandensein negativierender Gruppen. Über die Amidbildung aus der Estergruppe aber konnte damals gesagt werden, daß sie durch eine β -Doppelbindung verhindert wird, bzw. daß die Amidierung, wenn überhaupt, dann erst nach vorangegangener Anlagerung an die Doppelbindung stattfindet. Diese Regeln stützten sich auf ein recht spärliches experimentelles Material, insgesamt etwa ein Dutzend Fälle. Inzwischen sind sowohl unsere eigenen Arbeiten weiter gegangen, als auch neue Fälle aus der Literatur bekannt geworden, die sich zwar zur Mehrzahl, aber nicht ausnahmslos, in obige Regeln einordneten und darauf schließen ließen, daß die Verhältnisse doch komplizierter seien, als es den Anschein hatte. Will man auf diesem Gebiete weiter kommen, so bleibt nichts übrig, als die gesamte Literatur auf das Verhalten ungesättigter Ester gegen Ammoniak und Amine durchzusehen und sowohl positive als auch negative Angaben — soweit solche vorliegen — zu registrieren. Dieser mühevollen Aufgabe hat sich nun der eine von uns (Galter) unterzogen mit dem Bestreben nach möglicher Vollständigkeit, soweit sich eben eine solche in einem derartigen Falle erzielen läßt.

Ganz allgemein ergeben sich für die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf ungesättigte Ester fünf Möglichkeiten. Es kann nämlich eintreten: 1. Addition allein, 2. Ami-

dierung der Carbäthoxylgruppe allein, 3. beides, 4. ein anderweitiger, sozusagen abnormaler Reaktionsverlauf, wie Ringschluß, Spaltung des Esters o. dgl., 5. überhaupt keine Reaktion. Wir wollen nun das vorliegende Material, ergänzt durch eigene Beobachtung, nach diesen fünf Möglichkeiten geordnet, so kurz als möglich zusammenstellen und dann die daraus ersichtlichen Tatsachen diskutieren.

Über die Anlagerung an die mehrfache Bindung ohne Veränderung der Estergruppe (Carboxylgruppe) liegen folgende Angaben vor: Engel (C. r. 104, 1805 [1887], C. r. 106, 1677 [1888]), hat als erster die β -Aminobuttersäure durch Addition von Ammoniak an die Crotonsäure erhalten; die analoge Reaktion hat Vezio Wender (Gazz. Chim. 19, 437 [1889], Ber. 22, Ref. 736 [1889]) bei der Acrylsäure ausgeführt. Die Addition an die Doppelbindung der Crotonsäure (Ester) wurde einige Male nachgearbeitet: E. Fischer und Roeder (Ber. 34, 3755 [1901]) haben die β -Stellung erwiesen. Th. Curtius (J. pr. 70, 204 [1904]) gibt Verbesserung der Ausbeute durch Einhaltung anderer Reaktionsbedingungen an. Es folgen die Stadnikoffschen Arbeiten (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 41, 900, C. 1909, I, 370, IV, 1868), welche die Bildung von Imino-di-säuren, z. B.



zum Inhalt haben. Er macht die Annahme und beweist

sie auch, daß die Entstehung der Iminosäure durch Einwirkung von Crotonester auf primär entstehende Aminosäure erfolgt. Den gleichen Gegenstand haben ausführlich Scheibler und Magasanik (Ber. 48, 1810 [1915]) studiert. Sie erkundeten die günstigsten Reaktionsbedingungen, isolierten die Aminosäure, ließen weiter Ammoniak darauf einwirken und verbesserten die Ausbeute. Außerdem führten sie die Spaltung der Imino-di-säure in 2 Mol Aminosäure durch. Störmer (Ber. 55, 1038 [1922]) verwendete konzentriertes, wässriges Ammoniak und ultraviolettes Licht und gelangte zu Amino- und Imino-di-buttersäureester neben Spuren von Crotonamid. Philippi und Spenner (M. 36, 97 [1915]) erhielten bei Verwendung von absolutem alkoholischem Ammoniak (105–110°) 75% Aminobuttersäure-äthylester. Daß man auch in der Kälte bei Verwendung von reinem verflüssigtem Ammoniak ohne Bildung von Amid oder Imino-di-säuren zum β -Aminobuttersäure-äthylester gelangen kann, ergaben unsere Versuche, die bei Zimmertemperatur und schon nach 100stündiger Einwirkung 55% dieses Esters lieferten. Die β -Dimethylacrylsäure wurde von Slimmer (Ber. 35, 400 [1902]) mit wässrigem Ammoniak durch 18 Stunden bei 150° reagieren gelassen. Es resultierte β -Amino-isovaleriansäure. Wir versuchten die Einwirkung des Ammoniaks auf denselben Ester mit reinem verflüssigtem Ammoniak und fanden nach 6 Monate langem Stehenlassen ca. 60% Aminoester. Daß die Glutaconsäure durch Addition von Ammoniak in Aminoglutarsäure übergeführt wurde, ist aus einer Anmerkung Köhls (Ber. 36, 173 [1903]) zu ersehen. Die konjugierten Säuren β -Vinyl-acrylsäure (Fischer und Raske, Ber. 38, 3607 [1905]) und die Sorbinsäure reagieren bei höherer Temperatur und ganz allgemein schwieriger. E. Fischer und Schlotterbeck (Ber. 37, 2359 [1904]) erhielten beim Versuch, aus Sorbinsäure und wässrigem Ammoniak durch langes Erhitzen auf 150° eine Diaminosäure zu gewinnen, der Hauptmenge nach eine nicht kristallisierende Verbindung mit den Merkmalen einer Diaminosäure (verschieden von α - γ -Diaminokaprinsäure) und lediglich deren einfaches Pikrat. In der Hitze oder bei Unterdruck spaltete sie

Ammoniak ab und ging teilweise in Kristalle über, die von ihnen für das Anhydrid einer ungesättigten Aminosäure mit 6 Kohlenstoffatomen gehalten wurde. Hingegen war es Posner (Ber. 43, 2670 [1910]) gelungen, durch Einwirkung von Hydroxylamin zur Aminohydrosorbinsäure bzw. ihrem Benzoylprodukt zu gelangen. Als Ergebnis unserer Ammoniak-anlagerungsversuche an den Ester der Sorbinsäure bei Zimmertemperatur und ohne Lösungsmittel können wir nur die Tatsache buchen, daß unbeständige Aminoanlagerungsprodukte unbekannter Konstitution entstehen. Zusammenfassend gibt Sorbinsäure bzw. ihr Ester mit reinem verflüssigtem Ammoniak Sorbamid und Aminokörper. Die Aminokörper dürften kompliziert gebaut, vielleicht Ringsysteme sein. Hieher gehören schließlich noch die Arbeiten von Ruhemann und Cunnington (Soc. 75, 954 [1899]) über die Anlagerung von Diäthylamin an Zimtsäure und Piperidin an Acetylendicarbonsäure und die Arbeiten von Hinrichsen (Ann. 336, 203 [1904]) und Riedl und Schulz (Ann. 367, 14 [1909]), die sich ganz allgemein mit der Addition von Ammoniak und Hydroxylamin befassen und als zusammenfassendere Arbeiten schon eingangs erwähnt wurden. Das Methylamin wirkt nach Körner und Menozzi (Gazz. Chim. 17, 226 [1887], Ber. 21, Ref. 86, und Ber. 22, Ref. 735 [1888]) auf die Ester der Fumar- und Maleinsäure; im Druckrohr bei 105–110° entstehen der Diäthylester und das Bismethylamid der Methylamido-bernsteinsäure. Scheibler (Ber. 48, 1910 [1915]) hat durch Erhitzen von wässrigem Methylamin mit Crotonsäure auf 140° β -Methylamino-buttersäure in 27%iger Ausbeute dargestellt. Über Äthylaminanlagerung findet sich nichts in der Literatur verzeichnet. Die Einwirkung des Diäthylamins führte im Falle des Acrylsäureesters (Flürscheim, J. pr. 68, 350 [1903]) quantitativ zum Diäthylaminopropionsäureester, im Falle des Acetylendicarbonsäureesters und Phenylpropiolsäureesters (Soc. 75, 154 [1899], C. 1899, II, 1017) sowie des Amyl- und Hexylpropiolsäureesters (C. r. 143, 596 [1907], C. 1907, I, 25) zu den entsprechenden Additionsprodukten. Wir untersuchten Crotonsäure und β - β -Dimethylacrylsäure-äthylester in ihrem Verhalten zu reinem Methylamin und fanden in der Hauptsache β -Methylaminobuttersäure-methylamid und β -Methylamino-isovaleriansäure-methylamid. Hingegen ließen sich bei der Einwirkung des Piperidins keine Piperidino-Piperidide feststellen. Sowohl Crotonsäure als auch β - β -Dimethylacrylsäureester reagierten ausschließlich in der Weise, daß das Piperidin an die Doppelbindung addiert wurde. Wie man sieht, verläuft also die Einwirkung von Ammoniak, Amin und Piperidin durchaus nicht immer analog.

So viel über die Fälle von Addition, die wir in der Literatur auffinden konnten bzw. selbst beobachteten. Hinsichtlich der Amidierung von ungesättigten Säuren bzw. Ester sind folgende Fälle angegeben: es gelang Störmer (Ber. 55, 1030 [1922]), wie schon erwähnt, unter Anwendung von ultraviolettem Licht zu Spuren von Crotonamid zu gelangen. Hingegen versuchten vorher Beilstein und Wigand (Ber. 18, 483 [1885]) vergeblich das Crotonamid darzustellen, indem sie auf Crotonsäureäthylester Ammoniak im Einschmelzrohr bei 100–150° einwirken ließen. Sie erhielten nur einen Sirup (Aminoester?). Nach Rowney (J. 1855, 532) gibt Elaidinsäureglyzerinester (Trielaidin) mit alkoholischem Ammoniak das Elaidinamid. Das Amid der Sorbinsäure entsteht nach A. W. Hofmann (Ann. 110, 138 [1859]) durch Erhitzen von Sorbinsäureester mit wässrigem Ammoniak auf 120°. Bei der Cinnamylacrylsäure (Riedel und Schulz, Ann. 361, 100 [1908]) und der Zimtsäure (Stosius und Philippi, M. 45, 570 [1924]) geht die Amidbildung, wenn auch nicht in hervorragender Ausbeute, vor sich. Bei den β - γ -Säuren,

der Phenylisocrotonsäure (K ö h l, Ber. 36, 174 [1903]) und der zweibasischen β - γ -Dihydromuconsäure (Soc. 57, 371 [1890]) liegen die Angaben vor, daß sie sich durch Schütteln mit Ammoniak in die Amide überführen lassen. Die zweibasischen Säuren lassen sich anscheinend leichter in Amide verwandeln, wenigstens sind mehr Fälle bekannt: R. Hagen (Ann. 38, 275 [1841]) gelangte mit wässrigem Ammoniak vom Fumarester zum Fumaramid. Analog wird die Bildung aus dem Fumaraminsäureester beschrieben (Curtius und Koch, Ber. 19, 2460 [1886]). Die gleichen Verfasser (J. pr. 38, 478 [1888]) vermerken, daß Fumarsäureester, mit wässrigem Ammoniak überschichtet, rasch in Fumaramid übergeht. Demarcay (Ann. chim. phys. [5] 20, 479) erhielt aus Zitrakonsäureester Zitrakonsäurediamid, zu welchem auch Streck er (Ber. 15, 1640 [1882]) gelangte. Er bemerkt, daß die Umwandlung leicht beim Methylester, im Gegensatz zum Äthylester, vor sich geht. Bezüglich der Angaben von Gottlieb (Ann. 77, 277 [1851]) herrscht Unklarheit, ob es sich wirklich um das Zitrakonimid handelt. Eingehend untersucht, unter restloser Aufklärung aller dabei entstehenden Produkte, haben die Einwirkung von Ammoniak auf Mesakon-, Zitrakon- und Itakonsäureester Stosius und Philippi (M. 45, 457 [1924]). Sie wiesen nach, daß dabei nur der Mesakonsäureester in der Kälte unter Bildung eines Diamids reagiert. Demarcay (Ann. chim. phys. [5] 20, 487, 490, 788, 791, siehe auch Ber. 24, 2035 [1891]) stellte aus dem Methylmesakonsäure-diäthylester (Äthylfumarsäureester) und wässrigem Ammoniak das Diamid bzw. Monamid her. Molinari (Ber. 33, 1412 [1900]) hat durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak aus Dimethylmaleinsäure-diäthylester das Dimethylfumarsäure-diamid hergestellt. Der Diallylmalonsäureester wurde von H. Meyer (M. 27, 1091 [1906]) mit wässrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur in das Amid überführt. Bei den Estern mit dreifacher Bindung ist die Amidierung mit wässrigem Ammoniak in der Kälte von Moureu in folgenden Fällen erzielt worden: Propiolsäure-methylester (C. r. 151, 946 [1910]), Amyl-, Hexyl- und Phenylpropiolsäureester (C. r. 142, 211 [1906]). Letzterer wurde auch von Philippi und Spenner (M. 36, 97 [1915]) mit dem gleichen Resultat untersucht. Unter den gleichen Bedingungen (in der Kälte) ist auch Feist (Ann. 345, 110 [1906]) die Amidierung des Tetrolsäureesters gelungen. Über die Einwirkung von Ammoniak auf Polykarbonsäuren sei hier nur bemerkt, daß häufig Spaltungsreaktionen an der Doppelbindung vor sich gehen (Ber. 27, 2743 [1894]). Riedel und Schulz (Ann. 361, 96 [1908]) haben beim Methylester der Cinnamenyl-acrylsäure mit einer Reihe von primären und sekundären Aminen (Methyl-, Propyl-, Butylamin, Anilin, *o*-Toluidin) die entsprechenden Amide dargestellt. Diäthylamin und Piperidin wirkten nur in sehr geringem Maße ein.

Die Fälle, bei denen sowohl Anlagerungen an die mehrfache Bindung als auch Amidierung der Estergruppe eintritt, also Aminosäureamide oder deren Derivate entstehen, sind nicht sehr zahlreich. Hieher gehören die Fälle der Fumar-, Malein-, Zitrakon- und Itakonsäure (loc. cit.), weiters der Dicarbin-tetrakarbonsäureester (Philippi und Uhl (M. 34, 717 [1913]) und die Arbeiten von Authenrieth und Pretzell (Ber. 36, 1267 [1903], Ber. 38, 2538, 2550 [1905]).

Hinsichtlich der eingangs erwähnten „abnormen Reaktionsverläufe“ sei der Vollständigkeit halber folgendes mitgeteilt: A. Mailhe (Bull. soc. chim. [4] 27, 226, C. 1920, III, 85) gelangte durch Erhitzen der Ester auf Temperaturen von 300° und Verwendung von Katalysatoren zu Nitrilen, z. B. bei der Crotonsäure, Öl-, Elaïdin- und Zimtsäure. Fichter und Labhardt (Ber. 42, 4714 [1909]) spalteten durch Verwendung von Chlor-

kalziumammoniak (230°) Crotonsäure zu 2-Methyl-5-Äthylpyridin und Dimethylacrylsäure zu sym. Trimethylpyridin. Hieher gehören auch die Ringschlußmöglichkeiten von α -Äthylglutakonsäureester zu Dioxy-äthylpyridin und Methylglutakonsäure zu 2,6-Dioxy-methylpyridin (Soc. 63, 882 [1895]). Ferner sei auf die von M o u r e u beobachtete Bildung von Ammonsalzen verwiesen.

Am schwersten sind in der Literatur diejenigen Fälle aufzufinden, bei denen das Ammoniak auf die Ester überhaupt nicht einwirkte, da derartige Fälle gewöhnlich nicht publiziert werden, obwohl auch sie für die Beurteilung des Problems von Wichtigkeit sind. Es sei hier auf die Fälle des β -Aminozimtsäureesters und Diphenyl-itakonsäureesters verwiesen, die von Philippi und Spinner (loc. cit.) beobachtet wurden. Einige weitere von uns beobachtete, noch nicht veröffentlichte Fälle sind folgende: Öl- und Elaïdinsäure, also Säuren, bei denen die Doppelbindung von der Carboxylgruppe weit entfernt ist, zeigen gegen verflüssigtes Ammoniak vollkommene Reaktionsunfähigkeit. Aber auch schon eine γ - δ -Säure, wie die Allylessigsäure, zeitigt dasselbe Ergebnis bis auf ganz geringe Spuren eines Einwirkungsproduktes, das wir für Amid halten. Daß nicht nur eine negativierende Phenylgruppe, sondern auch eine Äthylgruppe reaktionsbehindernd wirken kann, hat das Beispiel der α -Äthylacrylsäure erwiesen. Aber auch Methylamin wirkte nicht ein. Schließlich sei noch der Reaktionsunfähigkeit von β - β -Dimethylacrylsäure-äthylester gegenüber Piperidin Erwähnung getan.

So weit das uns aus der Literatur zu Gebote stehende, durch eigene Versuche erweiterte Material. Für die Diskussion desselben wirkt der Umstand erschwerend, daß die konstitutiven Einflüsse, die vor allem den Theoretiker interessieren, durch die Verschiedenheit der Reaktionsbedingungen, unter denen die Versuche angestellt wurden, verschleiert werden. Es ist gewiß nicht angänglich, verschiedene Substanzen in bezug auf ihre Additions- oder Amidierungsfähigkeit zu vergleichen, wenn z. B. die eine mit wässrigem Ammoniak auf 100—150° erhitzt wurde, während die andere mit reinem verflüssigtem Ammoniak in der Kälte reagieren gelassen wurde. Es wird daher gut sein, zu versuchen, sich vorerst über den Einfluß der Reaktionsbedingungen klar zu werden, indem wir nach Tunlichkeit — leider ist das experimentelle Material immer noch recht lückenhaft — solche Fälle heranziehen, bei denen bei ein und derselben Substanz unter möglichst verschiedenen Reaktionsbedingungen gearbeitet wurde. Erst wenn der Einfluß der An- oder Abwesenheit des Lösungsmittels, der Temperatur, der Einwirkungsdauer und anderer Faktoren geklärt ist, kann man sich etwa mit der Frage konstitutiver Einflüsse näher beschäftigen. Daß der Ammoniakadditionsvorgang an und für sich schon umkehrbar ist, geht aus den Arbeiten von Scheibler (loc. cit.) hervor; erst durch Isolierung des Reaktionsproduktes und weitere Einwirkung von Ammoniak erzielte er annähernd quantitative Ausbeuten. Die Angaben aber, aus denen auch die Umkehrbarkeit des Amidierungsvorganges hervorgeht, sind bei Philippi und Uhl (loc. cit.) abgehandelt worden. Über mögliche Nebenreaktionen beim Additions-vorgang hat schon Engel (C. r. 106, 1677 [1888]) bemerkt, daß

als Grund für schlechte Ausbeuten bei Verwendung von wässrigem Ammoniak die Abspaltbarkeit der Amingruppe bei hohen Temperaturen, bzw. ihr Austausch gegen die Hydroxylgruppe anzunehmen ist, daß daher bei hohen Temperaturen beide Reaktionen miteinander wetteifern. Auch bei Verwendung anderer Lösungsmittel, wie Alkohol oder Benzol, muß bedacht werden, daß auch diese Substanzen sich an mehrfache Bindungen anlagern können. Daß der Alkohol bei höherer Temperatur unter Bildung von Aminbasen reagieren kann, hat Riedel (A. 361, 97 [1908]) bemerkt.

Was nun die Temperatur betrifft, so kann dieser Faktor von maßgebender Bedeutung dafür werden, welche Richtung die Reaktion überhaupt nimmt. Im allgemeinen ist zu ersehen, daß die Einhaltung niedriger Temperaturen die Amidbildung günstig beeinflußt. Dies zeigen die Fälle der Fumarsäure, der Elaidinsäure, der Sorbinsäure, der Diallylmalonsäure, der β - γ -ungesättigten Säuren, der Phenylisocrotonsäure, Hydro-sorbinsäure und der Acetylsäuren. Auch Bonz (Z. physikal. Chem. 2, 865 ff.) gibt an, daß Amidbildung bei ungesättigten Säuren am ehesten bei Einhaltung niedriger Temperaturen zu erwarten sei. Besonders deutlich zeigt sich das Einsetzen der Amidierung unterhalb des für den Additionsvorgang nötigen Temperaturbereiches an den Beispielen der Sorbinsäure und der Phenylpropiolsäure. In letzterem Falle erhielten Philippi und Spinner mit alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur 80% Phenylpropiolsäure-amid, oberhalb 100° aber 75% Additionsprodukt (Aminozimtsäure-ester); allerdings kennen wir auch Fälle, in denen Addition überhaupt nicht zu verzeichnen war, die Amidierung aber erst bei höherer Temperatur verlief. Cinnamenyl-acrylsäure wird bei 140–160° amidiert, Elaidinsäure reagiert mit Anilin bei 200° unter Anilidbildung. Beim Arbeiten bei höherer Temperatur ist in der Regel Addition zu verzeichnen; leider ist das Material recht lückenhaft, da in der Mehrzahl der Fälle auf etwa mit-entstandenes Amid nicht geprüft wurde. In Ergänzung zu Philippi und Uhl sei noch darauf verwiesen, daß durch Einhaltung möglichst tiefer Temperaturen die als Nebenreaktion verlaufende, störende Ammonsalzbildung (B. 15, 978 [1882]) häufig umgangen werden kann. Phelps (Am. Journ. science [4] 24, 429, C. 1908, I, 1261) hat z. B. auf diese Weise bei gesättigten Säuren (Essigsäure und Ameisensäure) eine fast quantitative Amidausbeute erreicht. Auch vom Sorbinester (Ann. 110, 134 [1859]) ist bekannt, daß oberhalb 120° leicht das Ammonsalz entsteht. So viel über die Amidierung. Die Addition wurde bei Verwendung eines Lösungsmittels (Alkohol, Wasser) meist bei höherer Temperatur durchgeführt. Anders liegen die Verhältnisse bei Anwendung von reinem verflüssigtem Ammoniak ohne Lösungsmittel, die namentlich von Scholl und Philippi und ihren Mitarbeitern eingeführt wurde. Hiebei fallen

die meisten oben angedeuteten Schwierigkeiten von Nebenreaktionen und Umkehrreaktionen weg, und die Einwirkung verläuft viel energischer. So reagierte Zimtsäureester (Stosius und Philippi) mit verflüssigtem Ammoniak, während er sonst in keiner Weise in Reaktion zu bringen war. Jedenfalls kann aus dem vorliegenden Material die Tatsache gefolgert werden, daß bei einer großen Zahl der mit alkoholischem und wässerigem Ammoniak studierten Fälle die Möglichkeit eines vollständigen, bis zu den Aminosäure-amiden führenden Reaktionsverlaufes gar nicht gegeben war. Hieher gehört auch, daß Körner und Menozzi (Gazz. chim. 19, 422, 431 [1889]) im Falle der Einwirkung von methylalkoholischem Methylamin zu einem Bismethylamid der Methylaminobornsteinsäure gelangten, während Scheibler (B. 45, 2272 [1912]) bei Verwendung wässerigen Methylamins in 27% Ausbeute zum Additionsprodukte gelangte.

Wenden wir uns nun der Frage zu, inwieweit die Lage der Doppelbindung und die Konstitution der addierenden und addierten Verbindung beim Ammoniak den Additions- oder Amidierungsprozeß beeinflussen, so kommen wir zu folgender Antwort: Die α -, β -ungesättigten Säuren zeigen bei normalem Bau meistens Addition, die β -, γ -Säuren Amidbildung, die γ -, δ -Säuren scheinen schon nicht mehr reaktionsfähig zu sein (γ -, δ -Allylessigsäure zeigt noch Spuren Amid). Ölsäure und Elaidinsäure sind ebenfalls reaktionsunfähig. Bei den zweibasischen α -, β -Säuren zeigt die Transkonfiguration eine besondere Neigung zur Amidbildung. Außer dem additionsbehindernden Einfluß eines Phenylkernes in β -Stellung haben wir den jede Reaktion (also Amidierung und Addition) behindernden Einfluß einer Äthylgruppe in α -Stellung bei der α -Äthylacrylsäure bemerkt.

Wir möchten der Meinung Ausdruck verleihen, daß die Hinrichsen'schen bzw. die durch Posner erweiterten Anschauungen über den „positivierend-negativierenden Einfluß“ der einzelnen Gruppen auf die Reaktionsfähigkeit des addierenden und des addierten Körpers sich sehr wohl zu Spekulationen auf diesem Gebiete der Reaktionskonkurrenz: Addition-Amidierung verwenden lassen, zumal wenn man die Hans Meyer'schen Anschauungen über den Amidierungsvorgang zu Hilfe nimmt. Im übrigen reicht aber das bisher zur Verfügung stehende experimentelle Material noch keineswegs dafür aus, um mit Sicherheit auf den unter gegebenen Bedingungen zu erwartenden Reaktionsverlauf Schlüsse zu ziehen und daraus die präparative Nutzenanwendung zu machen. Trotzdem erschien es uns wünschenswert, das bisher in der Literatur zerstreute Material einmal zu sammeln und zu sichten. Möge daher vorliegende Studie als das gewertet werden, was sie ist, nämlich als Versuch, das bereits Vorliegende zu ordnen und neue bescheidene Bausteine zur Theorie der Doppelbindung herbeizuschaffen.

Experimentelles.

Ammoniak wurde in reiner, verflüssigter Form auf die Ester in Einschmelzungsröhren zur Einwirkung gebracht, ebenso Methylamin und Piperidin. Die Ammoniakrohre wurden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, die mit Methylamin zumeist auf 60—70° erwärmt. Piperidin beginnt mit den Estern bei Temperaturen von etwa 135—140° zu verharzen, weshalb ein noch höheres Erhitzen am besten vermieden wird. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte haben wir uns mit Vorteil der Vakuumdestillation bedient. Die Analysen wurden sämtlich nach der Mikromethode von F. Pregl ausgeführt.

Ölsaures Äthyl und Ammoniak. Der Ester wurde mit einem großen Überschuß von Ammoniak im Einschmelzrohr 300 Stunden stehen gelassen. Die Vakuumdestillation lieferte nur unveränderten Ester, es war also überhaupt keine Reaktion eingetreten.

Elaidinsaures Äthyl und Ammoniak. Einwirkungsdauer drei Wochen, kein Reaktionseintritt nachweisbar.

Crotonsaures Äthyl und Ammoniak. Dieser Versuch wurde angestellt, um in den Reaktionsprodukten insbesondere auf Säureamid zu prüfen. Philippi und Spener¹ hatten bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak bei 105—110° in einer Ausbeute von 75% β -Aminobuttersäureester, aber kein Amid erhalten. Es interessierte uns nun zu sehen, ob bei der energischeren Einwirkung ohne Lösungsmittel, aber bei Zimmertemperatur, nicht etwa Amid als Haupt- oder Nebenprodukt entstünde. Bei einer Einwirkungsdauer von 100 Stunden war bei der Vakuumdestillation im Vorlauf noch unveränderter Ester nachweisbar. Seine Abtrennung erfolgte durch Ausschütteln mit Äther aus salzsaurer Lösung. Das so gereinigte Produkt ging in Vakuum vollkommen konstant bei 64—65° (14 mm) über, erwies sich also als reiner β -Aminobuttersäureester. Ausbeute 55% der Theorie. Amid war nicht nachweisbar.

Crotonsaures Äthyl und Methylamin. Der Ester wurde mit 5 Mol wasserfreiem Methylamin 8 Stunden auf 65° erhitzt. Die Vakuumdestillation ergab einen geringen Vorlauf (K. P. 75—77°, 15 mm), der wohl aus dem Äthylester der β -Methylaminobuttersäure bestand, für den in der Literatur der K. P. 12.5 mm, 73—74°, angegeben ist. Beim K. P. 56 mm, 146°, ging als Hauptfraktion ein schweres, schwach gelb gefärbtes, aminartig riechendes Öl über. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Äther, hygroskopisch, von stark basischem Charakter.

Die Analyse ergab:

7.60 mg Substanz gaben: 15.04 mg CO₂; 6.67 mg H₂O
2.205 mg " " 0.416 cm³ N (728 mm, 21°).

¹ Monatsh. f. Ch. 36, 104 (1915).

Ber. für $C_6H_{14}ON_2$: C 55·38, H 10·77, N 21·53%.
 Gef.: C 54·00, H 9·82, N 20·96%.

Es handelt sich also offenbar um ein mit geringen Mengen von Methylaminoester verunreinigtes β -Methylaminobuttersäure-methylamid. Hier war also im Gegensatz zur Einwirkung von Ammoniak die Reaktion weiter gegangen, wobei das Auftreten von β -Methylaminobuttersäureester dafür spricht, daß auch hier die Addition an die Doppelbindung der primäre Vorgang ist.

Crotonsaures Äthyl und Piperidin. Die Absicht, Piperidin ähnlich wie Ammoniak an die Doppelbindung anzulagern, ließ sich ohne Schwierigkeit verwirklichen. 4 g Ester und 6·5 g Piperidin (zirka 2 Mole) wurden 2½ Stunden auf 120° erhitzt. Der grünlich gefärbte Röhreninhalt wurde einige Tage über Schwefelsäure stehengelassen und dann im Vakuum destilliert. Dabei ging als einziges Produkt ein Öl vom K. P. 15 mm, 125°, über, dessen Analyse die Anlagerung von 1 Mol Piperidin ergab. In Analogie zur Anlagerung des Ammoniaks schreiben wir dem Körper die Struktur eines β -Piperidinobuttersäure-äthylesters zu. Ausbeute 6 g, das ist 60% der Theorie.

4·85 mg Substanz gaben: 11·78 mg CO_2 , 4·63 mg H_2O
 2·49 mg " " 0·1568 cm³ N (733 mm, 24°)
 3·505 mg " " 4·170 mg AgJ (nach Zeisel-Pregl).

Ber. für $C_{11}H_{21}O_2N$: C 66·27, H 10·63, N 7·05, OC_2H_5 22·59%.
 Gef.: C 66·26, H 10·68, N 6·98, OC_2H_5 22·82%.

Dieser in der Literatur noch nicht beschriebene Ester zeigt normale Löslichkeitsverhältnisse und hat einen widerlichen Geruch. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht er anscheinend unter Piperidinabspaltung wieder in Crotonester über.

α -Äthylacrylsaures Äthyl und Ammoniak. Die Darstellung des Esters erfolgte nach Blaise und Luttinger (Bl. [3] 33, 760, 633; C. 1924, I, 1671). Bei 200stündiger Einwirkung war keinerlei Reaktion nachweisbar.

α -Äthylacrylsaures Äthyl und Methylamin. Zehnfacher Methylaminüberschuß, 14 Stunden 60–65°, keine Reaktion.

2-Methyl-buten-(2)-säure-(4)-äthylester (β -Dimethylacrylsaures Äthyl) und Ammoniak. Einwirkungsdauer 6 Monate bei Zimmertemperatur. Es tritt Anlagerung an der Doppelbindung ein unter Bildung von Aminoisovaleriansäureester (zirka 60% Ausbeute). Amidbildung konnte nicht nachgewiesen werden.

2-Methyl-buten-(2)-säure-(4)-äthylester (β -Dimethylacrylsäureester) und Methylamin. Es wurde wieder wasserfeies Methylamin (zirka 5 Mole) angewendet und 8 Stunden auf 65–70° erhitzt. Die Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes ergab folgendes: bei 15 mm ging zwischen

40—65° ein Vorlauf über, der sich als nicht umgesetzter Ester erwies und sich durch Ausschütteln mit Äther aus salzsaurer Lösung von stickstoffhaltigen Verbindungen trennen ließ. Dann folgte bei 15 mm und 68—74° eine geringe Mittelfraktion. Sie stellte ein aminartig riechendes, in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Äther leicht lösliches Öl dar, dessen Analyse auf ein Methylamino-Additionsprodukt hinwies, das aber noch mit ursprünglichem Ester verunreinigt war. Eine weitere Rektifikation ergab die K. P. 11 mm, 71·5—72°, und K. P. 14 mm, 74·5—75·5°. Nunmehr ergab die Analyse befriedigende Werte und schreiben wir dem Produkte die Konstitution eines β -Methylamino-isovaleriansäure-äthylesters zu.

6·02 mg Substanz gaben: 13·37 mg CO₂, 5·80 mg H₂O

4·150 mg " " 0·319 cm³ N (732 mm, 21°)

4·146 mg " " 0·312 cm³ N (733 mm, 21°).

Ber. für C₈H₁₇O₂N: C 60·36, H 10·77, N 8·80 %.

Gef.: C 60·59, H 10·78, N 8·43, 8·43 %.

Als Hauptfraktion folgte schließlich nach raschem Ansteigen des Thermometers bei 15 mm zwischen 138—140° ein schweres, zähflüssiges Öl, unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Wasser, hygroskopisch, stark basisch. Es lag die Vermutung nahe, daß sich ähnlich wie im Falle des Crotonesters, das Methylamid der β -Methylamino-isovaleriansäure gebildet hatte. Die Analyse ergab zwar einen gut stimmenden C-H-Wert, aber stets zu niedrigen N-Wert, auch nach langem Trocknen über Chlorkalzium im Vakuum.

6·46 mg Substanz gaben: 13·80 mg CO₂, 6·35 mg H₂O

2·08 mg " " 0·316 cm³ N (726 mm, 20°)

2·425 mg " " 0·373 cm³ N (727 mm, 21°).

Ber. für C₇H₁₆ON₂: C 58·27, H 11·19, N 19·44 %.

Gef.: C 58·28, H 11·00, N 16·94, 17·09 %.

Die Probe auf Äthoxyl verlief vollkommen negativ.

Nach diesem Analysenresultat mit den zu niedrigen N-Werten war noch an die Möglichkeit eines Vorliegens von Methylimino-diisovaleriansäure-methylamid C₁₃H₂₇O₂N₃ (ber.: C 60·64, H 10·58, N 16·34%) in Analogie mit einem von Scheibler (C. 1915, II, 1179) beschriebenen Körper zu denken. Hier mußte eine Molekulargewichtsbestimmung Klarheit bringen. Sie wurde nach der vorzüglichen Methode von Bleier-Kohn ausgeführt². Der Apparat wurde zunächst durch eine Testbestimmung (Phenyläthyl-methyläther) überprüft, wobei ein Molegewicht von 138 statt 136 gefunden wurde. Unsere Substanz ergab folgende Werte:

0·0203 g gaben eine Druckerhöhung von 177 mm, M = 121

0·0241 g " " " " 198 mm, M = 129

0·0240 g " " " " 201 mm, M = 127

Ber. für C₇H₁₆ON₂: M = 144, Mittelwert: M = 126

" " C₁₃H₂₇O₂N₃: M = 257.

² Für die Bestimmung sind wir Herrn Dr. F. Sigmund (Wien) zu Dank verpflichtet.

Diese Werte weisen eindeutig auf das Vorliegen des Methylamino-methylamids hin; daß sie noch etwas zu niedrig befunden wurden hat seinen Grund wohl in einer geringfügigen Zersetzung beim Destillieren (140°); gegen eine Verunreinigung mit Methylaminoester spricht der absolut negative Befund der Äthoxylbestimmung. Die Einwirkung des Methylamins auf den Äthylester der β -Dimethylacrylsäure war also so verlaufen, daß primär Anlagerung an die Doppelbindung, weiterhin dann Amidierung des Methylaminoesters stattgefunden hatte.

2 Methyl - buten - (2) - säure - (4) - äthylester (β -Dimethylacrylsäureester) und Piperidin. Der Versuch verlief vollkommen negativ, ein Beweis, daß das Verhalten von Ammoniak, Methylamin und Piperidin nicht ohneweiters gleichzusetzen ist. Angewendet wurde ein Überschuß von 3 Molen Piperidin, erhitzt wurde durch $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 120 — 130° im Rohr. Bei der nachfolgenden Aufarbeitung durch Vakuumdestillation wurde keine Fraktion angetroffen, die oberhalb des K. P. des ungesättigten Esters übergang. Zurückerhalten wurde Piperidin und unveränderter Ester.

Allylessigsäures Äthyl und Ammoniak. Einwirkungsdauer 25 Tage bei Zimmertemperatur. Bei der Vakuumdestillation ging vom ersten bis zum letzten Tropfen konstant unveränderter Ester über. Ein minimaler Rückstand (etwa 0.05 g bei 7.5 g Ester) blieb in Form feiner Kristallspieße zurück, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 70° schmolzen. Vielleicht handelt es sich um Allylessigsäureamid (F. P. 94°); zur näheren Untersuchung war die Menge zu gering. Jedenfalls war der Allylessigester mit dem Ammoniak nicht in nennenswertem Maße in Reaktion getreten.

Acrylsäures Äthyl und Piperidin. Nachdem der Acrylester mit dem Piperidin bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung reagiert, wurde auf Erhitzen unter Druck verzichtet. 1 Mol Ester wurde mit 3 Molen Piperidin zuerst 4 Stunden auf dem Wasserbad, dann noch $1\frac{1}{2}$ Stunden zum Sieden erhitzt. Hierbei schied sich eine ganz geringe Menge von Piperidinkarbonat in schönen Kristallen ab, von denen das ölige Reaktionsprodukt abfiltriert wurde. Das Hauptprodukt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt, wobei sich in Analogie zum Crotonester-Piperidinversuch folgendes ergab: Bei gewöhnlichem Druck gingen von 100 — 135° überschüssiges Piperidin mit Spuren von unverändertem Ester über, dann wurde auf Vakuum übergegangen, und die wenigen Tropfen, die bis 100° übergingen, verworfen. Beim K. P. 12 — 13 mm destillierte zwischen 104 — 106° der Hauptanteil, ohne daß ein sichtbarer Rückstand hinterblieb. Die Analyse ergab auf $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ stimmende Werte und erkennen wir der Verbindung die Strukturformel eines β -Piperidino-propionsäure-äthylesters zu. Ausbeute 87% der Theorie.

4.44 mg Substanz gaben: 10.32 mg CO₂, 4.13 mg H₂O

3.052 mg " " 0.213 cm³ N (731 mm, 23°)

3.775 mg " " 4.830 mg AgJ.

Ber. für C₁₀H₁₀O₂N: C 64.81, H 10.34, N 7.57, OC₂H₅ 24.33%.

Gef.: C 63.41, H 10.41, N 7.76, OC₂H₅ 24.55%.

Hydrosorbinsäure-methylester (β -Hexensäuremethylester) und **Ammoniak**. (Versuch von M. Zorzi.) Einwirkungsdauer 14 Tage. Bei der Vakuumdestillation ging außer etwas unverändertem Ester bei 18 mm und 154° ein bei zirka 66° erstarrender Körper über. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol lag der F. P. scharf bei 75°. Die Analyse ergab das Vorliegen von Hydrosorbinsäureamid, einer hygroskopischen, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslichen Substanz.

5.04 mg Substanz gaben: 11.69 mg CO₂, 4.38 mg H₂O

3.665 mg " " 0.4067 cm³ N (713 mm, 16°).

Ber. für C₆H₁₀ON: C 63.71, H 9.72, N 12.38%.

Gef.: C 63.25, H 9.73, N 12.30%.

Ein Aminoester oder Aminosäureamid konnte nicht nachgewiesen werden.

Sorbinsäuremethylester und **Ammoniak**. (Versuche von E. Bertel.) Auch hier wurde der Methylester verwendet, da wir hofften, damit weiter zu kommen als E. Fischer und Schlotterbeck (B. 37, 2359 [1904]), die schon einmal die Einwirkung von Ammoniak auf Sorbinsäure mit Hinblick auf die Gewinnung von Diaminosäuren untersucht hatten. Wie wir bald erkannten, reagiert aber auch der Methylester äußerst träge und führt der Hauptsache nach zu komplizierten Produkten, deren Konstitution wir nicht aufklären konnten. Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen; Bei etwa achttägiger Einwirkung erhält man fast nur unveränderten Ester zurück, bei 4—6wöchiger ist fast aller Ester umgesetzt. Es entstehen dabei unbeständige Körper, die schon beim Trocknen in vacuo allmählich Ammoniak abgeben. Bei kürzerer Einwirkung sind diese Substanzen größtenteils in Äther löslich (Aminoester?), bei dreimonatiger Einwirkung löst sich fast nichts mehr in Äther (Aminoamide, zyklische Substanzen?). Alle unsere Versuche, durch Platinchlorwasserstoffsäure, Phosphorwolframsäure u. dgl. einheitliche Körper zu erhalten, scheiterten. Man erhält z. B. im ersteren Falle nur Platinsalmiak, also ein Beweis dafür, daß das Ammoniak ungeheuer leicht wieder abgespalten wird. Neben diesen undefinierbaren Körpern läßt sich mit steigender Einwirkungsdauer eine bis zu 10% betragende Menge (3 Monate) Sorbamid isolieren, das durch die Eigenschaften, den F. P. 170° (Döbner gibt 168° an) und die Analyse als solches erkannt wurde.

5.23 mg Substanz gaben: 12.53 mg CO₂, 4.01 mg H₂O

5.95 mg " " 12.00 mg CO₂, 3.62 mg H₂O

2.76 mg " " 0.337 cm³ N (693 mm, 22°).

Ber. für C_6H_9ON : C 64·9, H 8·1, N 12·66%.

Gef.: C 65·34, 64·76, H 8·58, 7·99, N 12·61.

Ob dieses Sorbamid primär oder sekundär durch Ammoniakabspaltung aus stickstoffreicheren Körpern entsteht, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, wir neigen der Ansicht zu, daß letzteres der Fall ist. Versuche mit Crotylidenmalonsäure-ester ergaben uns einen ähnlichen Verlauf, ohne daß wir definierte Körper hätten isolieren können.

Phenylisocrotonsaures Äthyl und Ammoniak. Einwirkungsdauer 2 Monate. Nach dieser Zeit hatten sich Kristalle ausgeschieden, während das restliche Reaktionsprodukt ein dickflüssiges Öl darstellte. Die Kristalle wurden als Phenylisocrotonamid identifiziert. (F. P. 130°, N gef. 8·75%, ber. 8·75%.) Das ätherlösliche Öl schied bei längerem Stehen noch weitere Mengen von Amid ab. Da das Amid in Äther unlöslich ist, so muß es sich um sekundäre Bildung durch Ammoniakabspaltung aus stickstoffreicheren Körpern handeln.

Die drei isomeren Toly-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4 und einige ihrer Salze

Von

Franz Hernler

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck ¹

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1929)

In einer Reihe von Arbeiten ² wurde am hiesigen Institut die Brunnersche Triazolsynthese aus sekundären Säureamiden und Semicarbazid-, Phenyl- und Naphthylhydrazinsalzen untersucht, auf ihre allgemeine Anwendbarkeit hin geprüft und gefunden, daß die Triazolbildung eine für die sekundären Säureamide, seien sie nun aliphatischer oder aromatischer Natur, charakteristische Reaktion darstellt und unabhängig von der Pellizari'schen Triazolsynthese durch Destillation von Säureamiden und Säurehydraziden unter Ausschluß von Wasser ist. Und das Auffallende bei der Brunnerschen Synthese ist ja, im Gegensatz zu den meisten anderen Darstellungsweisen von Triazolen, daß sie in wässriger Lösung vor sich geht, und die niedrige Reaktionstemperatur, bei der sie verläuft; gelingt sie doch schon bei aliphatischen, sekundären Säureamiden in dem Temperaturbereich bis zu 100° C, während allerdings bei den aromatischen, sekundären Säureamiden, wie Wolchowe ³ gezeigt hat und wie aus Analogieschlüssen aus der Pyrazolreihe vorauszusehen war, Zusammenschmelzen der Komponenten notwendig war.

Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, ob die Brunnersche Synthese auch mit substituierten Phenylhydrazinsalzen bei der Temperatur des kochenden Wasserbades vor sich geht, und es konnte gezeigt werden, daß auch in diesem Falle die Synthese von allgemeiner Anwendbarkeit ist, solange die Substituenten keinen zu stark sauren Charakter besitzen und die basischen Eigenschaften des Phenylhydrazins beeinträchtigen, wie mit den drei Nitrophenylhydrazinen dargetan werden konnte, wo nur mit dem *m*-Nitrophenylhydrazin und Diacetamid — und da nur mit einer Ausbeute von einem halben Prozent — Triazolbildung festgestellt werden konnte. Ob dabei

¹ Da mein Lehrer, Herr Professor Dr. Karl Brunner, derzeit nicht mehr auf dem Gebiete der Triazole arbeitet, hatte er die große Liebenswürdigkeit, mir dieses Arbeitsgebiet einstweilen abzutreten, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

² Monatsh. f. Ch. 36, 137, 531 (1915); 37, 237 (1916); 47, 699, 705, 749 (1926); 48, 37, 391 (1927),

³ Ebenda, 37, 237 (1916).

durch Zusammenschmelzen der Komponenten die Triazolbildung erzwungen werden kann, wurde allerdings noch nicht untersucht. Mit dem *p*-Acetylamidophenylhydrazin gelang die Reaktion infolge seiner leichten Zersetzlichkeit nicht, während sie mit *p*-Bromphenylhydrazin und, wie im folgenden beschrieben werden soll, mit den drei isomeren Tolyhydrazinen und Diacetamid ohne jede Schwierigkeit durchgeführt werden konnte.

Es sei gleich jetzt erwähnt, daß im Verlaufe der verschiedenen Triazoldarstellungen die letzte von Brunner⁴ gegebene Arbeitsvorschrift bezüglich der Arbeitszeit abgekürzt werden konnte, indem nach Zerlegen der bei der Einwirkung von Diacetamid und Hydrazinsalz gebildeten Hydraziden durch Kochen mit Salzsäure (sp. G. 1.1), Übersättigen mit Lauge und Reduktion des Phenylhydrazins mit Fehlingscher Lösung die Flüssigkeit mit samt dem abgeschiedenen Kupferoxydul zweimal mit Äther ausgeschüttelt und dann aus der wässrigen und ätherischen Lösung das Kupferoxydul abfiltriert wurde. Dieses wird dann zwecks Gewinnung des eingeschlossenen Triazols in starker Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit der früheren wässrigen Lösung vereinigt und je nach der Löslichkeit des Triazols in Äther noch zwei- bis dreimal mit diesem ausgeschüttelt. Man umgeht dabei ohne Beeinträchtigung der Ausbeute das bei Gegenwart von viel Kupferoxydul oft recht langwierige Lösen in Ammoniak. Außerdem ist es von Vorteil, das aus den ätherischen Ausschüttlungen nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Rohtriazol mit Wasserdampf bis zur Vertreibung der Pyridinbasen, herkommend aus dem verwendeten Ammoniak, zu behandeln, dann mit Äther aufzunehmen und nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers erst der fraktionierten Destillation im Vakuum zu unterwerfen. Es war auch zweckmäßig, die Tolyhydrazine durch Lösen der freien Basen in verdünnter Essigsäure zur Anwendung zu bringen und nicht aus der Lösung der Hydrochloride mit der berechneten Menge Natriumazetat eine essigsäure Lösung herzustellen, da auf diese Weise die Ausbeute an Triazol, die bei allen drei Isomeren durchschnittlich ungefähr 50% betrug, etwas besser ausfiel.

In ihren chemischen Eigenschaften sind die drei Toly-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 völlig analog dem Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4, besonders was ihre Löslichkeit in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln und ihre Salzbildung anlangt; so geben sie mit Salzsäure in Wasser leicht und in Äther schwer lösliche Hydrochloride, mit Quecksilberchlorid sowohl in wässriger als auch in salzsaurer Lösung Fällungen, die je nach der Darstellungsweise verschieden zusammengesetzt sind, mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure in Alkohol lösliche Pikrate und die Hydrochloride mit Platinchlorwasserstoffsäure die entsprechenden Doppelsalze, bei geeigneten Bedingungen in schön kristallisierter Form, mit Goldchlorid allerdings, ebenso wie mit Eisenchlorid auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure, nur ölige Fällungen. In Schwefelsäure sind sie ebenfalls leicht, hingegen in Salpetersäure etwas schwerer löslich, was besonders bei der *p*-Verbindung zutrifft. Von Laugen werden sie selbst in der Hitze nicht angegriffen und können nach dem Kochen mit Fehlingscher Lösung unverändert zurückerhalten werden. Durch Oxydationsmittel werden sie hingegen unter

⁴ Ebenda, 47, 705 (1926).

teilweiser Abspaltung der gebildeten Karboxylgruppen angegriffen.

Auffallend ist der tiefe Schmelzpunkt der drei Isomeren, denn während durch Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzolkern des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 z. B. durch Brom der Schmelzpunkt um ca. 50°C , durch Eintritt der Nitro- oder Amidogruppe gar um 100 bzw. 150°C erhöht wird, ist das *m*-Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 flüssig, während die *o*-Verbindung um ca. 20° tiefer, die *p*-Verbindung bei ungefähr derselben Temperatur schmilzt. Anders ist es bei den Siedepunkten bei 11 mm Druck, die vom Phenyltrimethyltriazol über das *o*-, *m*- zum *p*-Tolyltrimethyltriazol mit der gleichbleibenden Differenz von 4°C ansteigen. Bei den Schmelzpunkten der Doppelsalze, von denen das tiefer schmelzende Isomere durchwegs einen niedrigeren Schmelzpunkt als das entsprechende Phenyltrimethyltriazoldoppelsalz zeigt, liegen die Verhältnisse nicht so einfach und geordnet; so steigen sie bei den Pikraten von der *p*- über die *m*- zur *o*-Verbindung, bei den Platinchloriddoppelsalzen trifft hingegen die umgekehrte Reihenfolge zu, bei den Hydrochloriden schmilzt die *p*-Verbindung am höchsten und das *m*-Isomere am tiefsten, während dieses wieder bei den Quecksilberchloriddoppelsalzen am höchsten und die *o*-Verbindung am tiefsten schmilzt.

Experimentelles.

Darstellung von *o*-Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Die Darstellung dieses Triazols erfolgte mit der kleinen oben angegebenen Abänderung nach der Arbeitsvorschrift von Brunner, nur wurde in diesem Falle nicht das freie *o*-Tolylhydrazin, sondern die salzsaure Base zur Anwendung gebracht, da sich erstere leicht an der Luft unter Rotfärbung zersetzte, was beim salzsauren Salz hingegen nicht der Fall war. Bei der Destillation unter vermindertem Druck wurde bei 11 mm bis 140°C ein Verlauf abgenommen, während die Hauptmenge zwischen 142 – 145°C überdestillierte. Da das dabei erhaltene, gelb gefärbte Öl selbst nach langem Stehen bei 0°C , Schütteln und Reiben nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, wurde es nochmals mit Salzsäure (spez. Gew. 1.1) eine halbe Stunde gekocht, mit Natronlauge übersättigt und eine Stunde mit überschüssiger Fehlingscher Lösung behandelt. Das nach obiger Arbeitsweise schließlich erhaltene hellgelbe Öl wurde wieder bei 11 mm Druck fraktioniert. Bis 141°C wurde eine geringe Menge Vorlauf abgenommen, die Hauptfraktion zwischen 141 – 143°C aufgefangen und noch wenig Nachlauf bis 145°C erhalten. Beim Abkühlen in der Kältemischung erstarrte die Hauptmenge bald, während Vor- und Nachlauf durch Impfen zum Erstarren gebracht wurden.

Bei Anwendung von molaren Mengen an *o*-Tolylhydrazin-chlorhydrat, Diacetamid und kristallisiertem Natriumacetat wurde eine Ausbeute von 48% erhalten. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum zeigte die nur ganz schwach gelb gefärbte Kristallmasse der Hauptfraktion in der zugschmolzenen Kapillare einen F.P. von 25° C. Der Erstarrungspunkt, mit einer größeren Menge ausgeführt, wurde hingegen scharf bei 28¹/₄° C gefunden. Die Base ist sehr leicht löslich in Äther, leicht in Benzol, wenig in Wasser, schwer in Petroläther. Aus der nicht zu konzentrierten, heißen Petrolätherlösung wird sie in Kristallnadeln vom F.P. 24¹/₂° C erhalten. Aus zu konzentrierten Lösungen erfolgten stets nur ölige Abscheidungen.

3·231 mg Substanz gaben: 8·372 mg CO₂, 2·064 mg H₂O.

2·965 mg " " 0·598 cm³ N (710 mm, 16° C).

Ber. für CH₃·C₆H₄·(CH₃)₂·C₂N₃: C 70·54, H 7·00, N 22·46%.

Gef.: C 70·67, H 7·15, N 22·25%.

o-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4-hydrochlorid.

Löst man das *o*-Tolyltrimethyltriazol in verdünnter Salzsäure auf und läßt die Lösung über Kalziumoxyd und Schwefelsäure im Vakuum eindampfen, so kommt es zunächst zu einer öligen Ausscheidung, die bei längerem Stehen im Vakuum zu einer Kristallmasse von gelblich weißer Farbe erstarrt. Auch durch Abdampfen der salzsauren Lösung am Wasserbad, wobei es manchmal zunächst zu einer öligen Abscheidung kommt, manchmal aber sich das Hydrochlorid gleich in schönen, tafelförmigen Kristallen abscheidet, kann dieser Körper ebenso erhalten werden wie durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Triazols oder durch Ausfällen seiner ätherischen Lösung mit einer ätherischen Lösung von Chlorwasserstoff.

Die so erhaltenen Hydrochloride sind mehr oder weniger schwach gelb gefärbt, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther, sublimieren sowohl unter vermindertem als auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt und zeigen dann als rein weiße Substanzen in der beiderseits zugschmolzenen Kapillare den F. P. von 214—216° C, wobei von 200° C an Erweichen beobachtet wurde.

3·533 mg Substanz gaben: 7·665 mg CO₂, 1·983 mg H₂O.

3·264 mg " " 0·569 cm³ N (699 mm, 15° C).

5·934 mg " " 3·838 mg AgCl.

Ber. für CH₃·C₆H₄·(CH₃)₂·C₂N₃·HCl: C 59·04, H 6·31, N 18·79, Cl 15·86%.

Gef.: C 59·17, H 6·28, N 19·00, Cl 16·00%.

o-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4-pikrat.

Dieses Doppelsalz entsteht durch Ausfällen der ätherischen Lösung des Triazols mit einer ätherischen Lösung von Pikrin-

säure als gelber kristallinischer Niederschlag, der, abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure, Chlorkalzium und Paraffin getrocknet, einen F. P. von 192—193° C zeigt, wobei bei 145° C Sublimation und bei 180° C Dunkelfärbung zu beobachten ist. Das Pikrat ist löslich in Alkohol und unlöslich in Äther.

3·535 mg Substanz gaben: 6·380 mg CO₂, 1·165 mg H₂O.

3·678 mg " " 0·681 cm³ N (706 mm, 16° C).

Ber. für C₁₁H₁₃N₃·C₆H₃N₃O₇: C 49·02, H 3·88, N 20·20 %.

Gef.: C 49·22, H 3·69, N 20·36 %.

Platinchloriddoppelsalz des *o*-Toly-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Versetzt man die Lösung des *o*-Tolyldimethyltriazolhydrochlorids in Wasser oder des freien Triazols in verdünnter Salzsäure mit einer wässrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure, so entsteht zunächst eine ölige Ausscheidung, die verhältnismäßig schwer in den kristallisierten Zustand überzuführen ist. Am ehesten gelingt es durch Auflösen des Öls in Alkohol, Versetzen der Lösung mit Äther bis zur auftretenden Trübung, Lösen derselben mit möglichst wenig Alkohol und sehr langsames Verdunstenlassen dieser Lösung, wobei es in gelben Nadelchen kristallisiert. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, zeigt es einen unscharfen F. P. von 158—162° C, wobei schon bei 90° C Erweichen zu beobachten ist.

3·834 mg Substanz gaben: 0·945 mg Pt.

4·563 mg " " 0·458 cm³ N (700 mm, 14° C).

Ber. für (C₁₁H₁₃N₃·HCl)₂·PtCl₄: Pt 24·89, N 10·72 %.

Gef.: Pt 24·65, N 11·00 %.

Quecksilberchloriddoppelsalz des *o*-Toly-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Wird die Lösung des *o*-Tolyldimethyltriazols in Wasser, in dem es verhältnismäßig schwer löslich ist, mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, so entsteht eine weiße, käsige Fällung, die nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und Kalziumoxyd den F. P. von 136—137° C zeigt, wobei bei 127° C beginnendes Erweichen zu beobachten ist. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

6·977 mg Substanz gaben: 0·600 cm³ N (710 mm, 22° C).

8·954 mg " " 3·891 mg Hg^s.

Ber. für C₁₁H₁₃N₃·HgCl₂: N 9·16, Hg 43·74 %.

Gef.: N 9·30, Hg 43·46 %.

^s Sämtliche Quecksilberbestimmungen wurden nach der von A. Meixner und F. Kröcker angegebenen Methode durch Verbrennung der Substanz über Kalziumoxyd und Auffangen des Quecksilbers im Goldröhrchen durchgeführt. Mikrochemie, V., 131 (1927).

Darstellung von *m*-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4.

Hier wurde ein Mol des freien Tolyldiazins in verdünnter Essigsäure gelöst und mit einem Mol Diacetamid zur Einwirkung während 10 Stunden gebracht. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie bei der *o*-Verbindung. Das dabei zum Schluß erhaltene braune Öl wurde bei 11 mm Druck der fraktionierten Destillation unterworfen und zwischen 147 bis 149° C die Hauptfraktion erhalten. Sämtliche angestellten Versuche, das so erhaltene hellgelbe Öl zum Kristallisieren zu bringen, waren erfolglos; selbst bei Anwendung einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther konnte es nicht kristallisiert, sondern nur fest erhalten werden. Es ist wie das *o*-Isomere leicht löslich in Äther und Benzol, weniger leicht in Alkohol, schwerer in Wasser. Aus einer heißen Lösung in Petroläther schied es sich jedesmal nur in öligen Tropfen ab. Bei Anwendung obiger Mengenverhältnisse war die Ausbeute 57%.

3·523 mg Substanz gaben: 9·095 mg CO₂, 2·273 mg H₂O.

3·039 mg " " 0·628 cm³ N (699 mm, 18° C).

Ber. für CH₃·C₆H₄·(CH₃)₂·C₃N₃: C 70·54, H 7·00, N 22·46%.

Gef.: C 70·41, H 7·22, N 22·30%.

m-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4-hydrochlorid.

Das nach einem der bei dem *o*-Isomeren angegebenen Verfahren hergestellte Hydrochlorid besitzt schwach gelbe Farbe, die beim Sublimieren im Vakuum in eine reinweiße übergeht. Der so gereinigte Körper schmilzt in der beiderseits zugeschmolzenen Kapillare bei vorhergehendem Zusammensintern bei 206—207° C. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

2·984 mg Substanz gaben: 6·463 mg CO₂, 1·707 mg H₂O.

3·572 mg " " 0·618 cm³ N (709 mm, 16° C).

6·008 mg " " 3·818 mg AgCl.

Ber. für C₁₁H₁₃N₃·HCl: C 59·04, H 6·31, N 18·79, Cl 15·86%.

Gef.: C 59·07, H 6·40, N 19·06, Cl 15·65%.

m-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4-pikrat.

Dieses Doppelsalz entsteht ebenfalls durch Ausfällen der ätherischen Lösung des Triazols mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung als gelbe Fällung, bestehend aus schlecht ausgebildeten Kristallnadeln. Es schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, Chlorcalcium und Paraffin bei 138—139½° C, wobei schon vorher Sublimation und Dunkelfärbung eintritt.

2.999 mg Substanz gaben: 0.554 cm³ N (705 mm, 14° C).

Ber. für C₁₁H₁₃N₃.C₆H₃N₃O₇: N 20.20 %.

Gef.: N 20.38 %.

Platinchloriddoppelsalz des *m*-Toly1-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Das *m*-Tolyldimethyltriazolplatinchloriddoppelsalz kristallisiert von den drei Isomeren am leichtesten und entsteht durch Ausfällen der wässerigen Lösung des *m*-Tolyldimethyltriazolhydrochlorids oder der Lösung der freien Base in verdünnter Salzsäure mit einer wässerigen Platinchlorwasserstoffsäurelösung. Bei längerem Stehen in der Kälte scheidet sich das Doppelsalz meist in großen Kristalldrusen ab, das lufttrocken zwei Moleküle Kristallwasser enthält, die es jedoch schon beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure vollständig verliert.

7.352 mg lufttrockenes Salz verlieren bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure 0.313 mg H₂O und Hinterlassen beim Veraschen 1.737 mg Pt.

3.565 mg lufttrockenes Salz: 0.323 cm³ N (706 mm, 14° C).

4.933 mg " " 5.214 mg AgCl.

Ber. für (C₁₁H₁₃N₃.HCl)₂PtCl₄ + 2 H₂O: H₂O 4.39, Pt 23.80, N 10.25, Cl 25.94 %.

Gef.: H₂O 4.26, Pt 23.63, N 10.01, Cl 26.15 %.

Der F.P. liegt wie beim wasserfreien Salz bei 220—223° C, bei vorherigem starken Zusammensintern.

3.642 mg vakuumtrockene Substanz: 4.512 mg CO₂, 1.211 mg H₂O, 0.899 mg Pt

5.232 mg " " 0.523 cm³ N (704 mm, 16° C).

4.844 mg " " 5.353 mg AgCl.

Ber. für (C₁₁H₁₃N₃.HCl)₂PtCl₄: C 33.66, H 3.60, N 10.72, Cl 27.13, Pt 24.89 %

Gef.: C 33.79, H 3.72, N 10.94, Cl 27.34, Pt 24.68 %.

Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Quecksilberchloriddoppelsalze des *m*-Toly1-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Versetzt man die wässerige Lösung des Triazols mit einer wässerigen Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich ein voluminöser, weißer Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure, Kalziumoxyd und -chlorid getrocknet, den F.P. 181° C zeigt, wobei schon einige Grade vorher Zusammensintern zu beobachten ist. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

7.038 mg Substanz gaben: 7.436 mg CO₂, 1.741 mg H₂O.

2.593 mg " " 0.225 cm³ N (713 mm, 22° C).

6.736 mg " " 4.215 mg AgCl.

9.905 mg " " 4.305 mg Hg.

Ber. für $C_{11}H_{13}N_3 \cdot HgCl_2$: C 28·78, H 2·86, N 9·16, Cl 15·46, Hg 43·74%.
 Gef.: C 28·82, H 2·77, N 9·42, Cl 15·48, Hg 43·46%.

Versetzt man die salzsaure Lösung des *m*-Tolyldimethyltriazols mit überschüssiger wässriger Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich zunächst ein hellgelbes Öl ab, das nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. Nach dem Abdekantieren der Flüssigkeit und Waschen mit Wasser zerfällt es beim Zerdrücken in einen Brei feiner Kristallnadeln, die nach dem Trocknen im Vakuum bei der F.-P.-Bestimmung ein Zusammensintern bei 180° C. ein teilweises Schmelzen bei 190° C unter Hinterlassung eines Kristallskeletts erkennen lassen, das erst bei 215 bis 220° C schmilzt. Die Analyse ergibt für dieses Salz die Formel für ein salzsaures Quecksilberchloriddoppelsalz.

3·256 mg Substanz gaben: 3·211 mg CO_2 , 0·762 mg H_2O .
 9·360 mg " " 0·754 cm^3 N (710 mm, 23° C).
 10·995 mg " " 4·408 mg Hg.
 8·255 mg " " 7·068 mg AgCl.

Ber. für $C_{11}H_{13}N_3 \cdot HCl \cdot HgCl_2$: C 26·66, H 2·85, N 8·49, Cl 21·48, Hg 40·52%.
 Gef.: C 26·90, H 2·62, N 8·68, Cl 21·18, Hg 40·09%.

Die abdekantierte Flüssigkeit scheidet sowohl als solche, als auch über dem Öl längere Zeit stehend feine Kristallnadeln ab, die abgesaugt, gewaschen und getrocknet den F. P. von 178—180° C zeigen und normales Quecksilberchloriddoppelsalz darstellen.

6·529 mg Substanz gaben: 6·889 mg CO_2 , 1·862 mg H_2O .
 2·991 mg " " 0·260 cm^3 N (713 mm, 23° C).
 7·959 mg " " 4·894 mg AgCl.
 7·672 mg " " 3·333 mg Hg.

Ber. für $C_{11}H_{13}N_3 \cdot HgCl_2$: C 28·78, H 2·86, N 9·16, Cl 15·46, Hg 43·74%.
 Gef.: C 28·78, H 3·19, N 9·40, Cl 15·21, Hg 43·45%.

Darstellung des *p*-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4.

Die Darstellungsweise war wie bei der *o*- und *m*-Verbindung. Bei Anwendung molarer Mengen von salzsaurem *p*-Tolylhydrazin, Natriumazetat und Diacetamid betrug die Ausbeute etwas über 30%, die jedoch bei Anwendung von freiem *p*-Tolylhydrazin (1 Mol) in essigsaurer Lösung und 1½ Mol Diacetamid auf 45% gesteigert werden konnte. Der K. P. liegt bei 11 mm Druck zwischen 151—153° C, der F. P. der aus Petroläther kristallisierten Substanz in der zugeschmolzenen Kapillare bei 47—49° C.

3·444 mg Substanz gaben: 8·929 mg CO_2 , 2·207 mg H_2O .
 2·897 mg " " 0·601 cm^3 N (707 mm, 19° C).
 Ber. für $C_{11}H_{13}N_3$: C 70·54, H 7·00, N 22·46%.
 Gef.: C 70·75, H 7·17, N 22·56%.

p-Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-hydrochlorid.

Dieses Doppelsalz wurde wie seine Isomeren dargestellt und besitzt nach der Sublimation im Vakuum reinweiße Farbe und zeigt in der zugeschmolzenen Kapillare den F. P. 233—235° C.

2·856 mg Substanz gaben: 6·167 mg CO₂, 1·616 mg H₂O.

3·388 mg " " 0·584 cm³ N (715 mm, 18° C).

5·861 mg " " 3·756 mg AgCl.

Ber. für C₁₁H₁₃N₃·HCl: C 59·04, H 6·31, N 18·79, Cl 15·86 %.

Gef.: C 58·89, H 6·33, N 19·02, Cl 15·85 %.

p-Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-pikrat.

Dieses wird wie seine Isomeren in schönen gelben Kristallnadeln erhalten und zeigt den F. P. 128—129° C.

2·987 mg Substanz gaben: 5·385 mg CO₂, 0·989 mg H₂O.

3·376 mg " " 0·623 cm³ N (709 mm, 15° C).

Ber. für C₁₁H₁₃N₃·C₆H₃N₃O₇: C 49·02, H 3·88, N 20·20 %.

Gef.: C 49·17, H 3·71, N 20·40 %.

Platinchloriddoppelsalz des *p*-Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Dieses Doppelsalz bildete sich manchmal durch Stehenlassen der mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzten Lösung des Hydrochlorids in verdünnter Salzsäure in schönen Kristalldrusen von rotbrauner Farbe, häufiger kam es dabei aber zu öligen Abscheidungen. Am sichersten gelangt man zum Ziel, wenn man entweder die ölige Fällung in verdünnter Salzsäure löst, oder die verdünnte, mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzte salzsaure Lösung im Vakuum über Schwefelsäure und Kalziumoxyd eindunstet und die sich leicht bildende übersättigte Lösung durch Schütteln zum Kristallisieren bringt. Es schmilzt bei 223—225° C unter Gasentwicklung.

3·678 mg Substanz gaben: 4·513 mg CO₂, 1·228 mg H₂O, 0·908 mg Pt.

5·732 mg " " 0·569 cm³ N (702 mm, 14° C).

5·036 mg " " 5·478 mg AgCl.

Ber. für (C₁₁H₁₃N₃·HCl)₂PtCl₄: C 33·66, H 3·60, N 10·72, Cl 27·13, Pt 24·89 %.

Gef.: C 33·46, H 3·73, N 10·91, Cl 26·91, Pt 24·69 %.

Quecksilberchloriddoppelsalze des *p*-Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Durch Ausfällen der wässrigen Lösung mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung wurde eine weiße, käsige Fällung erhalten, die nach dem Trocknen einen F. P. von 144—147° C zeigte. Da die Analyse keine der oben angegebenen Formeln zuließ, wurde das Doppelsalz bei gewöhnlichem Druck der Sublimation unterworfen, wobei ein rein weißes, flaumiges Sublimat er-

halten wurde, das aber wieder den unveränderten F.P. von 144 bis 147° C zeigte. Die Analyse stimmt auf ein Doppelsalz, zusammengesetzt aus vier Molekülen Triazol und drei Molekülen Quecksilberchlorid.

2·970 mg Substanz gaben: 3·665 mg CO₂, 0·863 mg H₂O.

4·733 mg " " 0·476 cm³ N (705 mm, 20° C).

7·303 mg " " 4·065 mg AgCl.

5·863 mg " " 2·264 mg Hg.

Ber. für (C₁₁H₁₃N₃)₄·3 HgCl₂: C 33·78, H 3·35, N 10·75, Cl 13·61, Hg 38·50%.

Gef.: C 33·65, H 3·25, N 10·87, Cl 13·77, Hg 38·62%.

Das normale Quecksilberchloriddoppelsalz wird durch Ausfällen der salzsauren Lösung des Triazols mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung erhalten. Das sich dabei meist ölig abscheidende Produkt wird zur Überführung in den kristallisierten Zustand am besten in Alkohol gelöst, mit Äther versetzt und die Lösung langsam verdunsten gelassen. Es wird dabei in langen, feinen, seidenglänzenden, weißen Nadeln erhalten und zeigt nach dem Trocknen den F.P. 150—152° C bei vorhergehendem Zusammensintern.

3·922 mg Substanz gaben: 4·172 mg CO₂, 1·088 mg H₂O.

5·588 mg " " 0·481 cm³ N (710 mm, 22° C).

6·235 mg " " 3·825 mg AgCl.

7·876 mg " " 3·425 mg Hg.

Ber. für C₁₁H₁₃N₃·HgCl₂: C 28·78, H 2·86, N 9·16, Cl 15·46, Hg 43·74%.

Gef.: C 29·01, H 3·10, N 9·31, Cl 15·18, Hg 43·49%.

Präparative Notizen zur Darstellung einiger aliphatischer ungesättigter Säuren und Ester

Von

Ernst Philippi

(Nach Versuchen von W. E. Galter und M. Zorzi)

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1929)

Im nachstehenden möchte ich unsere Erfahrungen bei der Darstellung von Elaidinsäure, β -Dimethyl-acrylsäureester, Allylacetessigester, Allylessigester, Vinylessigester, Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure kurz mitteilen. Die Erfahrung hat uns nämlich gelehrt, daß es oft schwer ist, aus den Literaturangaben die beste und ergiebigste Darstellungsweise herauszufinden und daß es zu diesem Zwecke oft einer mühsamen und zeitraubenden Erprobung verschiedener Verfahren bedarf.

Elaidinsäure und ihr Äthylester: Für die Darstellung aus Ölsäure bewährte sich am besten die Methode von Farnsteiner (Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 2, 1 [1898], C. 1899, I. 545), nämlich Einleiten von Stickoxyd in Ölsäure. Es empfiehlt sich, dabei ein Lösungsmittel, z. B. Äther anzuwenden. Ausbeute 45% der Theorie. Den K. P. des Äthylesters fanden wir bei 208—210° (13—14 mm), während Boesekem und Belinfanto 213° (14 mm) angeben. (Rec. trav. chim. 45, 914 [1927].)

2-Methyl-buten-(2)-säure(4). (β - β -Dimethyl-acrylsäure-äthylester): Als beste Darstellungsmethode dieses Esters wurde der Weg über den α -Bromisovaleriansäure-äthylester nach Schleicher (A. 267, 120 [1891]) und darauf folgende Bromwasserstoffabspaltung mittels Diäthylanilins nach Weinig (A. 280, 253 [1894]) befunden. Was den K. P. des α -Bromisovaleriansäureäthylesters anlangt, so gibt Cahours (A. Supl. Bd. 2, 78) 190—194° an, Schleicher aber 186°. Wir konnten den K. P. 186° bestätigen, fanden aber, daß er allmählich, wohl infolge von Zersetzungserscheinungen, bis 193° anstieg. Besser arbeitet man unter vermindertem Druck, wobei ein K. P. (30 mm) 106—108° gefunden wurde. Ausbeute zirka 50% der Theorie. Die Bromwasserstoffabspaltung nach Weinig geht glatt mit mindestens 75% Ausbeute. K. P. des β - β -Dimethylacrylestere: bei 48 mm 72—73°, bei 38 mm 64°, 30 mm 61.5°.

Allylessigester: Der Weg führt über Allylalkohol, Allylbromid, Allylacetessigester und Spaltung dieses zum Allylessigester. Über die einzelnen Phasen dieser Reaktion sei

folgendes bemerkt: Allylalkohol: Das vom Coffey und Ward (Soc. 119, 1303 [1921]) angegebene Verfahren ist dem alten Verfahren von Tollens weitaus überlegen. Wir konnten es in jeder Hinsicht vollauf bestätigen. Allylbromid: Hierfür kommt das Verfahren von Tollens (A. 156, 152 [1870]) in Betracht. Die Ausbeute ist sogar etwas besser, wie Tollens angibt, sie beträgt nämlich etwa 80%. Wichtiger als die Darstellung dieser beiden käuflichen Produkte sind die beiden letzten Phasen. Allylacetessigsäures Äthyl läßt sich glatt nach Brühl in fast theoretischer Ausbeute gewinnen (J. pr. 50, 132 [1894], K. P. [26—33 mm] 118—121°). Allylessigester: Die Säurespaltung nach Fittig und Messerschmidt (A. 208, 92 [1881]) und nach Henry (C. 1898, II, 663) gaben uns keine befriedigenden Resultate. Besser bewährte sich die Methode von Zeidler (A. 187, 39 [1877]), für die wir noch einige kleine Abänderungen vorschlagen: zu 43 g Allylacetessigester (3.5 Mol) werden 4.5 g im Wasserstoffstrome getrocknetes, fein pulverisiertes Natriumäthylat (1 Mol) in mehreren Portionen zugegeben und gut vermischt, wobei schon Erwärmung eintritt und dann im Ölbad durch 30 Stunden bei 145—150° gehalten. Dann wird im Vakuum das Rohprodukt (ca. 25 g) von dem braunen, festen Rückstand abdestilliert, wobei bei 15 mm bis 50° gegangen werden soll. Entgegen der Angabe Zeidlers entstehen nämlich doch beträchtliche Mengen von Produkten, die höher siedend als der Allylessigester (K. P. [14 mm] 44—45°, K. P. gew. Druck 142—144°), und wesentlich tiefere C- und H-Werte, aber höhere Äthoxylwerte liefern als dieser. Es empfiehlt sich daher bei der Destillation das Rohprodukt in zwei Fraktionen aufzufangen. Die erste (etwa 15 g) geht zwischen 80—135° über und besteht aus Essigester und Allylacetone (K. P. [60 mm] 60—65°), die zweite Fraktion (etwa 10 g) ist schon fast reiner Allylessigester, der bei der nochmaligen Rektifikation im Vakuum vollkommen befriedigende Analysenresultate liefert. Die Aufarbeitung des Vorlaufes lohnt sich nur bei größeren Quantitäten.

Vinyllessigsäure: Von den beiden in der Literatur angegebenen Darstellungsverfahren, Houben (B. 36, 2897 [1903]) und Bruylants (Bull. soc. Chim. de Belg. 33, 331), möchten wir letzterem den Vorzug geben, obwohl wir auch die Ausbeute Bruylants nie ganz erreichten. Für die Darstellung des 1,4-Butennitrils bedienten wir uns der Angaben von P. Henry (C. 1923, I. 36), mit dem Unterschiede, daß wir an Stelle von Allyljodid oder Bromid (nach Bruylant) das billigere Allylchlorid anwandten.

Sorbinsäure: Darstellung nach Doebner (B. 33, 2140 [1900]). Die Ausbeute, die Doebner mit etwa 50% des angewandten Crotonaldehyds angibt, d. i. 31% der Theorie, kann durch sorgfältige Reinigung der Ausgangsmaterialien leicht bis auf 63% der Theorie erhöht werden. F. P. 134°, wie Literaturangabe.

Hydrosorbinsäure: Für die Reduktion der Sorbinsäure mit Natriumamalgam sind die Angaben Rupes (A. 327, 175 [1903]) empfehlenswert. Die Gewinnung der Hydrosorbinsäure aus der Reduktionsflüssigkeit erfolgt wohl am besten nach der alten Angabe Fittigs (A. 161, 309 [1872]). Wichtig ist, daß die Reinigung der Hydrosorbinsäure rasch erfolgt, da rohe Säure zur Polymerisation neigt.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (XXII. Mitteilung)

Von

Alois Zinke und Norbert Schniderschitsch

Aus dem Pharmazentisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1929)

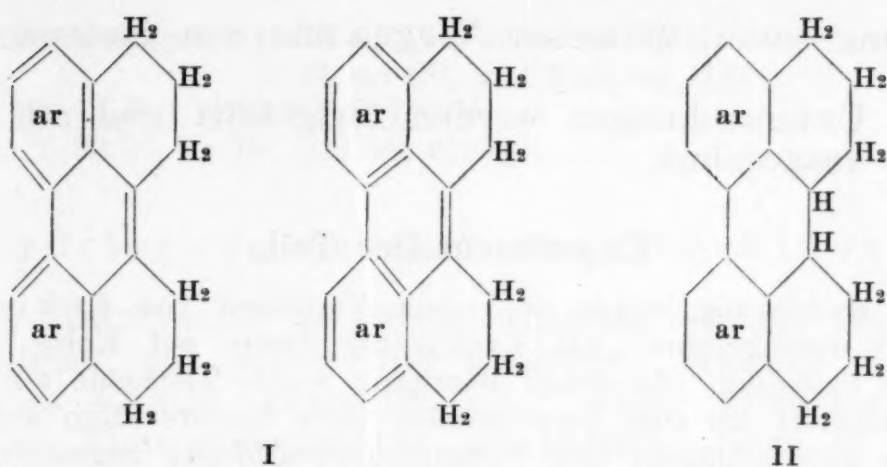
A. Zinke und E. Unterkreuter¹ haben durch Reduktion des Perylens mit Jodwasserstoff bei 250° unter Druck ein Hexahydroprodukt erhalten. Katalytische Hydrierungen wurden mit Perylen und seinen Derivaten noch nicht ausgeführt. Wie wir festgestellt haben, nimmt Perylen bei Zimmertemperatur in Eisessig in Gegenwart von Palladiumkohle leicht Wasserstoff auf. Aus der Reaktionsflüssigkeit wird durch Wasser ein reinweißer Körper abgeschieden, der durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol gereinigt werden kann. Die Analyse ergab, daß ein Oktahydroperylene vorliegt.

Durch Auskochen der Palladiumkohle mit Eisessig erhält man eine schwach bläulich fluoreszierende Lösung, aus der durch Wasser gelbliche Flocken abgeschieden werden. Durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol erhält man schwach gelbe Kriställchen, die im Schmelzpunkt und im übrigen Verhalten mit den von Zinke und Unterkreuter beschriebenen Hexahydroperylen übereinstimmen, was auch durch die Analyse bestätigt wurde. Einer weiteren Aufnahme von Wasserstoff unter unseren Versuchsbedingungen setzt das Perylen offenbar einen ziemlichen Widerstand entgegen; es ist uns bisher nicht gelungen, eine höhere Hydrierungsstufe zu erreichen.

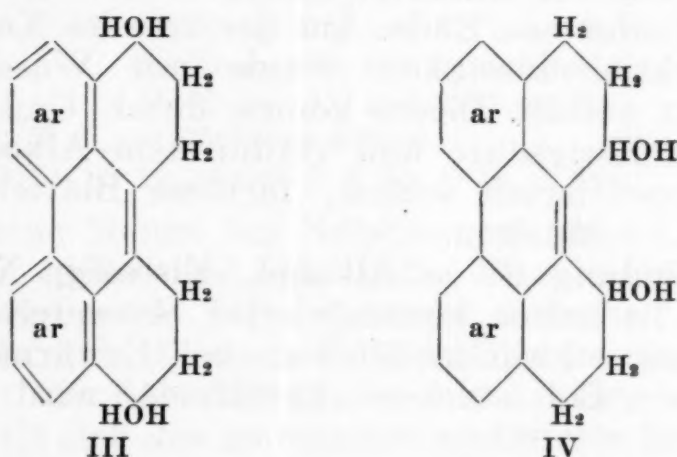
Für die Konstitution dieser Hydroperylene gibt es mehrere Möglichkeiten. Am ungezwungensten erscheint uns die Annahme, daß die Addition von Wasserstoff zunächst an den 1-, 2-, 3-, 10-, 11-, 12-Stellen erfolgt und zum Hexahydroperylen der Formel I führt.

Das Hexahydroprodukt besitzt am inneren Kern eine Äthylenbindung, womit einerseits seine, wenn auch schwache Eigenfarbe erklärlich ist, anderseits aber auch seine Fähigkeit, zwei weitere Wasserstoffatome zu addieren und ein Oktahydroperylen der Formel II zu bilden. Daß der weiteren Aufnahme ein Widerstand entgegengesetzt wird, ist durch den Umstand erklärlich, daß die nicht hydrierten Kerne im Oktahydroperylen (II) nunmehr rein aromatischen Charakter besitzen.

¹ Monatsh. f. Ch. 40, 405 (1919).



Anschließend an diese Versuche studierten wir die Wasserstoffaufnahme der drei bekannten Perylenchinone² bei der katalytischen Hydrierung unter den früher angeführten Bedingungen. 3,10- und 1,12-Chinon geben sauerstoffhaltige hydrierte Verbindungen, die den Analysen nach der Formel $C_{20}H_{18}O_2$ entsprechen. Die Sauerstoffatome sind jedenfalls in Form von Hydroxylgruppen vorhanden, denn es ließen sich aus den beiden Hydrierungsprodukten Diacetyl-Derivate von einem Hexahydroperylen-diol gewinnen. Es werden also in diesem Falle ähnlich wie es Skita³ bei der katalytischen Hydrierung von Phenanthrenchinon und Anthrachinon festgestellt hat, auch hier kernhydrierte Hydrochinone (III, IV)



gebildet. Einigermassen auffallend ist allerdings die Tatsache, daß die Wasserstoffaufnahme bei der Bildung eines hexahydrierten Produktes (wenigstens den bisherigen Versuchen nach) stehen bleibt. Allerdings ließ sich beim 1,12-Chinon eine zweite hydrierte Verbindung isolieren, in der möglicherweise ein Oktahydroperylen-hydrochinon vorliegt. Die isolierten Mengen waren jedoch so gering, daß sie zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichten.

Beim 3,9-Chinon konnten wir aus den Hydrierungsprodukten bisher eine einheitliche Verbindung nicht isolieren. Jedenfalls ist es aus den Analysen sichergestellt, daß die

² Monatsh. f. Ch. 40, 407 (1919); 44, 365 (1923); 45, 231 (1924); Ber. D. ch. G. 58, 2386 (1925).

³ Ber. D. ch. G. 58, 2685 (1925).

Hydrierung unter teilweiser Wegnahme von Sauerstoff verläuft.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und auf andere Derivate ausgedehnt.

Experimenteller Teil.

Die Hydrierung wurde nach dem Verfahren von Fokin-Willstätter⁴ durchgeführt. Als Katalysator diente auf Kohle niedergeschlagenes Palladium. Zu seiner Bereitung wurde Tierkohle mit konzentrierter Salzsäure bis zum Verschwinden jeder Eisenreaktion ausgekocht, in Wasser aufgeschlämmt und Palladiumchlorürlösung zugesetzt. Durch Beifügen von Formaldehyd und Natronlauge am Wasserbade wurde das Palladium unter Rühren auf die Kohle niedergeschlagen. Die Mengenverhältnisse wählten wir so, daß das Palladium 10% des Gesamtgewichtes des Katalysators ausmachte. Nach Waschen bis zur Chlorfreiheit und Trocknen über Ätzkali wurde die Palladiumkohle in einem Pulverglase aufbewahrt.

Hydrierung des Perylens.

1.5 g Katalysator wurden in 100 cm³ Eisessig suspendiert und in der Schüttelente bei 230–240 mm Hg Überdruck mit Wasserstoff gesättigt. Hierauf wurde 1 g feinst zerriebenes Perylen zugesetzt. Nach etwa 20stündigem Schütteln unter gleichbleibendem Druck bei Zimmertemperatur von 19–23° war die Wasserstoffaufnahme zu Ende. Aus der von der Kohle befreiten farblosen Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser ein rein weißes Produkt gefällt. Dieses konnte durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol gereinigt werden. Es resultierten schöne, farblose Blättchen, die bei 159–161° (unk.) schmolzen.

Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig, Xylol, Toluol leicht löslich. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich schwer mit schwachgelblicher, bei Erwärmen mit gelbbrauner Farbe. Bei starkem Erwärmen wird die Lösung braunrot.

5.260 mg Substanz gaben 17.790 mg CO₂ und 3.535 mg H₂O.

5.355 mg " " 18.105 mg CO₂ und 3.670 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₂₀: C 92.25, H 7.75%.

Gef.: C 92.24, 92.21; H 7.52, 7.67%.

Die von der Reaktionsflüssigkeit abgenutzte Katalysatorkohle wurde mit Eisessig ausgekocht. Aus der schwach bläulich fluoreszierenden Lösung fällte Wasser einen gelblichen Körper, der ebenfalls durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol gereinigt wurde. In seinen Eigenschaften gleicht er dem früher beschriebenen Perylenhexahydrür. Der Schmelzpunkt wurde abweichend von den früheren Beobachtungen etwas höher gefunden; er liegt bei 189° (unk.).

⁴ Houben, Die Methoden der org. Chemie, 2. Aufl., 496 ff.

4.437 mg Substanz gaben 15.14 mg CO₂ und 2.81 mg H₂O.

3.876 mg " " 13.24 mg CO₂ und 2.42 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₈: C 92.97; H 7.03%.

Gef.: C 93.06, 93.16; H 7.08, 6.99%.

Hydrierung des 3,10-Perylenchins.

2.5 g Katalysator in 100 cm³ Eisessig wurden bei 230 mm Hg-Überdruck mit Wasserstoff gesättigt. Hierauf wurde 1 g gepulvertes Chinon zugesetzt und unter gleichbleibendem Druck bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 42 Stunden war die ursprünglich stark grün fluoreszierende Reaktionsflüssigkeit fast farblos geworden. Gleichzeitig hörte die Aufnahme von Wasserstoff auf. Aus der von der Kohle abgenutzten Reaktionsflüssigkeit fällt durch Verdünnen mit Wasser ein heller, flockiger Körper aus; durch wiederholtes Umkristallisieren erhält man graubräunliche Nadeln vom Schmelzpunkte 298—300° (unk.). Der Körper ist in Eisessig, Alkohol, Aceton ziemlich leicht, in Benzol, Toluol schwerer, in Natronlauge etwas löslich. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Substanz violettrot ohne sich zu lösen; erwärmt man schwach, so erhält man eine smaragdgrüne Lösung, die bei etwas stärkerem Erhitzen ihre Farbe über Oliv, Schmutzigg-violett in Rot ändert. Wasser fällt dann braungelbe Flocken.

3.190 mg Substanz gaben 9.70 mg CO₂ und 1.77 mg H₂O.

5.284 mg " " 16.10 mg CO₂ und 2.95 mg H₂O.

5.260 mg " " 16.00 mg CO₂ und 2.11 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₈O₂: C 82.72; H 6.25%.

Gef.: C 82.93, 83.10, 82.96; H 6.21, 6.25, 6.19%.

Eine kleine Menge der Substanz wurde in heißem Essigsäureanhydrid gelöst und eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Hierbei sowie beim späteren Erkalten schieden sich hellgelbe Nadeln ab, die nach Umkristallisieren aus Xylol einen Schmelzpunkt von 342—343° (unk.) zeigten. Gegen konz. Schwefelsäure verhält sich das gewonnene acetylierte Hexahydro-3,10-hydrochinon ebenso wie das nichtacetylierte.

5.252 mg Substanz gaben 14.84 mg CO₂ und 2.85 mg H₂O.

4.048 mg " " 11.40 mg CO₂ und 2.20 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₂O₄: C 76.97; H 5.93%.

Gef.: C 77.06, 76.81; H 6.07, 6.08%.

Hydrierung des 1,12-Perylenchins.

1 g Chinon in 100 cm³ Eisessig wurde bei Gegenwart von 2.5 g Katalysator auf die oben beschriebene Weise hydriert. Nach 42stündigem Schütteln war die ursprünglich stark blau fluoreszierende Lösung farblos geworden, die Wasserstoffaufnahme hatte aufgehört. Der aus der Eisessiglösung mit Wasser gefällte Körper wurde mehrmals aus Toluol und schließlich aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die erhaltenen grauen

Nadeln zeigen keinen scharfen Fusionspunkt; sie färben sich ober 220° unter Zersetzung dunkel und schmelzen bei zirka 260° . Der Körper ist in Äther, Aceton, Alkohol, Eisessig, Benzol, Toluol löslich; desgleichen in verdünnter warmer Natronlauge, aus der sich beim Erkalten weiße Kristalle — offenbar das Natriumsalz des hydrierten Hydrochinons — abscheiden. In konz. Schwefelsäure löst sich das Hexahydro-1,12-hydrochinon mit orangeroter Farbe; diese geht beim schwachen Erwärmen in Blutrot, bei stärkerem in Braunoliv über. Bei weiterem Erhitzen wird die Lösung schmutzigblau und schließlich schmutzigviolett. Die Farbenerscheinungen sind abhängig von der Konzentration; durch Wasser werden aus der Lösung in heißer konz. Schwefelsäure braunrote Flocken gefällt.

5·286 mg Substanz gaben 16·02 mg CO_2 und 2·91 mg H_2O .

5·112 mg " " 15·56 mg CO_2 und 2·83 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C 82·72; H 6·25 %.

Gef.: C 82·65, 83·01; H 6·16, 6·20 %.

Eine kleine Menge des Körpers wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und durch 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geschüttelt; das hiebei ausgefallene Produkt konnte aus verdünntem Aceton auskristallisiert werden. Die fast weißen Kristalle schmolzen bei $192\text{--}194^{\circ}$ (unk.). Gegen konz. Schwefelsäure verhalten sie sich wie das nicht-acetylierte Produkt.

4·285 mg Substanz gaben 12·160 mg CO_2 und 2·245 mg H_2O .

4·924 mg " " 13·95 mg CO_2 und 2·71 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$: C 76·97; H 5·93 %.

Gef.: C 77·39, 77·27; H 5·86, 6·16 %.

Bei Wiederholung der Hydrierung des 1,12-Perylenchinons konnte durch fraktionierte Kristallisation des Rohproduktes aus verdünntem Alkohol neben dem beschriebenen Hexahydro-1,12-hydrochinon ein Körper vom Schmelzpunkte $146\text{--}150^{\circ}$ (unk.) erhalten werden. Die gewonnenen Mengen dieses — offenbar höher hydrierten — Produktes reichten aber zu weiteren Untersuchungen nicht hin.

Hydrierung des 3,9-Perylenchinons.

1 g Chinon wurde in der oben beschriebenen Art behandelt. Nach etwa 90stündigem Schütteln war die ursprünglich stark grüne Fluoreszenz verschwunden. Der mit Wasser gefällte Körper wurde aus Toluol und Alkohol umkristallisiert. Die erhaltenen grauen Blättchen zersetzen sich beim Erhitzen, um schließlich bei $251\text{--}253^{\circ}$ (unk.) zu schmelzen.

3·274 mg Substanz gaben 10·12 mg CO_2 und 1·95 mg H_2O .

2·095 mg " " 6·465 mg CO_2 und 1·155 mg H_2O .

Gef.: C 84·30, 84·16; H 6·67, 6·17 %.

Über Licht- und Dunkelreaktionen mit Gegen- und Folgewirkung

Von

Rudolf Wegscheider, wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissensch.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1929)

Zeichenerklärung.

- A Anfangskonzentration des Ausgangsstoffs.
 x Konzentrationsveränderliche der ersten Reaktion.
 y Konzentrationsveränderliche der Gegenreaktion.
 $u = x - y$ Konzentrationsverminderung des Ausgangsstoffs.
 z Konzentrationsveränderliche der Folgereaktion (Konzentration des Endprodukts).
 w Konzentration des Zwischenprodukts.
 G Gleichgewichtskonstante der beiden ersten Reaktionen.
 V Gegenverhältnis (siehe Abschnitt VI, letzter Absatz).
 I Lichtintensität.
 κ Absorptionskonstante.
 t Zeit, s , S Weg (Schichtdicke), n Loschmidtsche Zahl für 1 Mol.
 h Wirkungsquantum.
 ν Schwingungszahl.

Bekanntlich ist die Kinetik der photochemischen Reaktionen besonders verwickelt, weil sich die beobachtbare Gesamtreaktion wohl immer aus einer Anzahl von Teilreaktionen zusammengesetzt und weil im allgemeinen die Lichtintensität an verschiedenen Stellen des reagierenden Systems verschieden ist. Dazu kommen die bisher wenig berücksichtigten Schwierigkeiten, die bei Anwendung von nicht homogenem Licht auftreten¹. Einfach wird die Sache nur, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit von der absorbierten Lichtmenge, aber nicht von irgendeiner Konzentration abhängt. Die sichergestellten Fälle dieser Art sind nicht zahlreich². Nimmt man an, daß der Primärvorgang immer in der Aktivierung einer Molekel durch das Licht besteht, so ist die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges nur dann der absorbierten Lichtenergie proportional, wenn eine Rückverwandlung der aktivierten Molekeln in den inaktiven Ausgangsstoff nicht stattfindet und alle Reaktionen, die von den aktivierten Molekeln zu den Endprodukten führen, praktisch unendlich rasch verlaufen (W. 277). In der Mehrzahl der Fälle

¹ Vergl. Wegscheider, Zeitschr. physik. Chem. 103 (1923), 295. Zitate aus dieser Abhandlung sind im folgenden einfach mit W. und der Seitenzahl angegeben. Die Bezeichnungen der früheren Abhandlung sind hier meist beibehalten.

² Siehe dazu Allmand, Zeitschr. physik. Chem. 120 (1926), 12.

hängt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion nicht bloß von der absorbierten Lichtmenge ab, sondern ist auch eine Funktion der Konzentrationen. Auch ist sie häufig nicht einmal der Lichtintensität proportional, sondern einer Potenz derselben (in vielen Fällen der Quadratwurzel³). Die Darstellung solcher Vorgänge ist bisher fast immer unter Annahme der Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes für den Primärvorgang und unter Zugrundelegung der klassischen Kinetik versucht worden. Diese Grundlagen sollen auch im folgenden beibehalten werden. Es wird sich zeigen, daß die klassische Kinetik verschiedene, bisher nicht befriedigend gedeutete Erscheinungen erklären kann.

Die neueren Betrachtungen über die Vorgänge bei den einzelnen Zusammenstößen der Molekeln lassen es als denkbar erscheinen, daß die Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten der klassischen Kinetik Einschränkungen erfahren kann. Aber die Schlüsse, die man aus solchen Betrachtungen auf den Verlauf photochemischer Reaktionen ziehen könnte, stehen zum Teil mit den Beobachtungen in Widerspruch⁴. Es müssen also weitere Untersuchungen abgewartet werden, ehe die Stoßtheorien mit einiger Sicherheit verwendet werden können.

Auf dem Boden der klassischen Kinetik spielt jetzt die Annahme eine große Rolle, daß die Konzentration eines in kleiner Menge auftretenden Zwischenproduktes als konstant betrachtet werden könne. Diese Annahme ist wohl zuerst von Bodenstein^{5a} eingeführt und dann von K. F. Herzfeld^{5b} verwendet worden, um die merkwürdige Geschwindigkeitsgleichung zu erklären, die Bodenstein und Lind⁶ für die Bromwasserstoffbildung aus den Elementen im Dunklen gefunden hatten. Bodenstein und Lütkemeyer⁷ haben dann diese Annahme auch zur Erklärung der ähnlich gebauten Gleichung der photochemischen Bromwasserstoffbildung verwendet, in der die Geschwindigkeit der Quadratwurzel aus der Lichtintensität proportional ist. Die gleiche Annahme ist auch in mehreren anderen Fällen zur Erklärung der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Quadratwurzel aus der Lichtintensität verwendet worden⁸.

Zu diesem Zweck werden Kettenreaktionen mit zwei instabilen Zwischenprodukten angenommen, derart, daß auch bei einer Folgereaktion aktivierte Molekeln gebildet werden und daß eine Molekel des lichtempfindlichen Stoffs bei der Aktivierung in zwei Molekeln zerfällt. Das Reaktionsschema ist

³ Vergl. die Zusammenstellung bei Berthoud, *Photochimie*, Paris 1928, S. 117; ferner Bhattacharya und Dhar, *Zeitschr. anorg. Chem.* 175, (1928), 357.

⁴ Siehe z. B. Bodenstein und Lütkemeyer, *Zeitschr. physik. Chem.* 114, (1925), 233; Bodenstein, ebendort 120, (1926), 135.

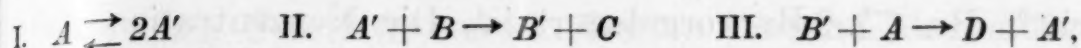
^{5a} *Zeitschr. physik. Chem.* 85, (1913), 347, 349.

^{5b} *Ann. Phys.* [4] 59, (1919), 655.

⁶ *Zeitschr. physik. Chem.* 57 (1906), 168.

⁷ *Zeitschr. physik. Chem.* 114, (1925), 221.

⁸ Siehe Berthoud: *Photochimie*, S. 119 ff.



wo A und B Ausgangsstoffe, A' und B' unbeständige Zwischenprodukte, C und D Endprodukte oder Summen von Endprodukten sind. C und D können auch miteinander identisch sein. Die Geschwindigkeitsgleichungen sind

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 \times I[A] - k_1' [A']^2 \quad (1)$$

$$\frac{d[A']}{dt} = 2k_1 \times I[A] - 2k_1' [A']^2 - k_2 [A'] [B] + k_3 [B'] [A] \quad (2)$$

$$\frac{d[B']}{dt} = k_2 [A'] [B] - k_3 [B'] [A] \quad (3)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_3 [A'] [B] \quad (4a)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3 [B'] [A] \quad (4b)$$

Setzt man $d[A'] / dt = d[B'] / dt = 0$, so folgt aus (2) und (3)

$$[A']^2 = \frac{k_1 \times I[A]}{k_1'} \quad (5)$$

Damit gehen die Gleichungen (4) über in

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k_2 [B] \sqrt{\frac{k_1 \times I[A]}{k_1'}} \quad (6)$$

Alle erwähnten Ableitungen werden durch den Einwand von Skrabal⁹ getroffen, daß die Annahme konstanter Konzentration der in kleiner Menge auftretenden Zwischenprodukte mit der klassischen chemischen Kinetik nicht verträglich ist. Die Richtigkeit dieses Einwandes kann man ohne jede Rechnung einsehen. Wenn ein unbeständiges Zwischenprodukt aus den Ausgangsstoffen erst bei der Reaktion (z. B. durch Belichtung) entsteht, so ist sowohl seine Anfangs- als seine Endkonzentration Null, letztere weil diese Reaktionsmechanismen die vollständige Überführung in das Endprodukt annehmen. Dazwischen muß notwendig ein Maximum der Konzentration des Zwischenproduktes liegen. Nichtsdestoweniger kann die Annahme konstanter Konzentration des Zwischenproduktes praktisch brauchbar sein, wenn diese Bedingung in einem genügend großen Bereich mit guter Annäherung erfüllt ist. Die Forscher, die sich dieser Annahme bedienen, haben eine solche näherungsweise Richtigkeit ohne Beweis als selbstverständlich betrachtet.

Skrabal hat auch gezeigt, daß man die Bodenstein-Lindsche Gleichung für die Bromwasserstoffbildung im Dunklen mit einer zulässigen Vernachlässigung aus der Annahme ableiten kann, daß ein sich sehr rasch einstellendes Gleich-

⁹ Ann. Phys. [4] 82, 138; 84, (1927), 624.

gewicht^{9a} $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$ vorgelagert ist. Die Konzentrationen der unbeständigen Zwischenprodukte ergeben sich dabei als veränderlich, wie es sein muß.

Die Annahme eines solchen Gleichgewichtes kann für die Dunkelreaktion ohne Bedenken gemacht werden, da solche Dissoziationsgleichgewichte sich erfahrungsgemäß sehr rasch einstellen. Sie würde auch bei dem früher angegebenen Schema einer Lichtreaktion zu demselben Ergebnis führen, wie die Annahme konstanter Konzentration der Zwischenprodukte, da sich aus $d[A]/dt = 0$ unmittelbar Gleichung (5) ergibt (siehe dazu Abschnitt VI). Aber bei Lichtreaktionen kann diese Annahme nicht gemacht werden, da sie mit dem Einsteinschen Äquivalentgesetz nicht verträglich ist. Denn nach ihm ist die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 1/nh\nu$ (siehe z. B. W. 279). Sie ist also eine endliche kleine Größe. Da auch I und α endlich sind, kann die Aktivierung und daher auch ihre Gegenreaktion nicht unendlich rasch verlaufen. Dem entspricht auch die Erfahrung, daß jene photochemischen Reaktionen, deren Gesamtverlauf dem Einsteinschen Äquivalentgesetz folgt, mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehen. Es besteht aber, wie im folgenden gezeigt wird, die Möglichkeit, daß eine Beziehung von der Form der Bedingung eines vorgelagerten Gleichgewichtes genügend annähernd erfüllt ist. Der Reaktionsverlauf verhält sich dann so, *als ob* ein Gleichgewicht vorgelagert wäre.

Die Entscheidung, ob und in welchen Fällen die Konzentration eines Zwischenproduktes als konstant angenommen werden oder eine Bedingung von der Form einer Gleichgewichtsbedingung eingeführt werden kann, kann kaum allgemein gegeben werden, da die Differentialgleichungssysteme nicht durchwegs monomolekularer Dunkelreaktionen¹⁰ und der meisten photochemischen Reaktionen (W. 280) nicht geschlossen integrierbar sind. Auch wenn die Integration ausführbar ist, ist die allgemeine Erörterung der Integrale, welche nicht ganz einfache Funktionen der Konstanten enthalten, und ebenso die Schätzung der durch Einführung von Vernachlässigungen entstehenden Fehler schwierig. Ich habe es daher vorgezogen, Zahlenbeispiele zu rechnen. So kann man der „mathematischen Sackgasse“ entgehen, in der nach Rakowski (a. a. O., S. 340) die chemische Kinetik endet.

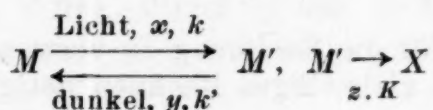
I. Ein einfaches Modell einer photochemischen Reaktion bei schwacher Lichtabsorption.

Das wirksame Licht werde nur von einem Stoff absorbiert. Je eine Molekel dieses Stoffes werde entsprechend dem Ein-

^{9a} Vergl. Wegscheider, Monatsh. f. Ch. 21 (1900), 698, oder Zeitschr. physik. Chem. 35 (1900), 517, § 6a.

¹⁰ Rakowski, Zeitschr. physik. Chem. 57 (1907), 321.

steinschen Gesetz in den aktivierten Zustand übergeführt und dann teilweise wieder inaktiviert, teilweise in einen stabilen Endzustand übergeführt. Reaktionen:



Die Integration der Geschwindigkeitsgleichungen für diesen Fall habe ich bereits gegeben (W. 293, Gl. 40, in der, wie dort angegeben, $B=1$ zu setzen ist). In der Gestalt, wie das Integral dort steht, bezieht es sich auf den Fall, daß das Volum des Reaktionsgemisches V größer sein kann als der vom Licht durchflossene Raum qS . Im folgenden wird angenommen, daß das ganze Reaktionsvolum vom Licht durchflossen werde, also $V=qS$. Dadurch wird die im Integral vorkommende Hilfsgröße N

$$N = kxI_0 \quad (7)$$

Wegen $-dI = xIcds$ ist $xI = -dI/cds$. Da $-dI/ds$ die Abnahme der Lichtintensität (Lichtdurchfluß durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit) in der Strecke eins ist, bedeutet es die Lichtabsorption in der Volumeinheit, welche die Konzentration c enthält. Daher ist xI die Lichtabsorption durch ein Mol in der Zeit eins. Infolge des Einsteinschen Äquivalentgesetzes ist ferner $k = 1/nh\nu$ (W. 279, Gl. 7), wo n die Loschmidtsche Zahl für ein Mol ist. Daher ist N die Zahl der von einer Molekel in der Zeiteinheit absorbierten Quanten. Man darf nicht daran Anstoß nehmen, daß wegen der bequemerer Rechnung auch große N -Werte benutzt sind. Daß eine Molekel mehr als ein Quant absorbiert, kann vorkommen, wenn ein Teil der Molekeln wieder inaktiviert wird.

Wichtiger ist aber, daß es wegen der Form der Differentialgleichungen nur auf die Verhältnisse der N , k' und K ankommt. Die im folgenden angegebenen x , y , z gelten nicht bloß für die dort angegebenen Konstantenwerte, sondern auch für mit 10^{-a} multiplizierte Werte, wenn gleichzeitig die Zeit mit 10^a multipliziert wird. Denn die Hilfsgrößen C_1 und C_2 sind von diesen Faktoren unabhängig, die Hilfsgrößen ϑ_1 und ϑ_2 werden bei dieser Umwandlung mit 10^{-a} multipliziert, so daß die $e^{\vartheta t}$ und die konstanten Faktoren der Formeln bei dieser Umformung ihre Werte nicht ändern. Dies wird bei Beispiel Nr. 14 noch näher erörtert.

Es sei hervorgehoben, daß für eine bestimmte Reaktion und Temperatur nur k' und K bestimmte Werte haben. Dagegen enthält N außer Materialkonstanten auch die Lichtintensität und ist ihr proportional.

Die den Formeln zugrunde liegende Bedingung, daß die Lichtintensität an allen Stellen des Reaktionsraumes ungefähr dieselbe sei, erfordert kleines xS ($A - x + y$). Dies kann durch kleines x (geringe Absorption), aber auch durch kleine Schichtdicke S und geringe Konzentration A des lichtempfindlichen Stoffes erfüllt werden.

Die Anfangskonzentration A ist im folgenden gleich eins gesetzt. z (die Konzentration des Endproduktes) und $w = x - y - z$ (Konzentration des Zwischenproduktes) sind daher in Bruchteilen der Anfangskonzentration ausgedrückt. Da $C_1 \vartheta_1 =$

$C_2 \vartheta_2$, ergibt sich

$$w = \frac{1}{K} (-C_1 \vartheta_1 e^{\vartheta_1 t} + C_2 \vartheta_2 e^{\vartheta_2 t}) = -\frac{C_1 \vartheta_1}{K} (e^{\vartheta_1 t} - e^{\vartheta_2 t}) \quad (8)$$

Diese Formel ist für die Rechnung zu verwenden, da bei der Bildung von w aus x, y, z meist vielstelliges Rechnen nötig wäre.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich z und damit die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion nicht ändert, wenn man N und K vertauscht. Dagegen ändert sich w bei dieser Vertauschung wegen des Nenners in Gleichung (8).

Das Maximum von w und damit auch das Maximum der Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes liegt bei

$$t_{\max} = \frac{\ln \vartheta_2 / \vartheta_1}{\vartheta_1 - \vartheta_2} \quad (9)$$

Diese Zeiten sind in den folgenden Tabellen fett gedruckt.

Unter den Beispielen finden sich auch solche, bei denen die Konzentration des Zwischenprodukts hohe Werte erreicht. Solche Fälle sind auch dann denkbar, wenn die Konzentration der aktivierten Molekeln sehr klein bleibt. Sie würden etwa einer Reaktion entsprechen, bei der der Ausgangsstoff (z. B. ein Keton) durch das Licht aktiviert wird und die aktivierten Molekeln sich mit praktisch unendlich großer Geschwindigkeit in ein Umwandlungsprodukt (z. B. ein Enol) verwandeln. Dieses Umwandlungsprodukt verwandelt sich dann zum Teil in den Ausgangsstoff (das Keton), zum Teil in ein Endprodukt. In diesem Fall treten die aktivierten Molekeln in den kinetischen Gleichungen nicht auf, sondern das stabilere Zwischenprodukt, ohne daß an den Formeln etwas zu ändern wäre.

Ich lasse nunmehr Zahlenbeispiele folgen. Die Werte (z) und (w) werden am Schluß dieses Abschnittes besprochen, die Werte $1-z-w$ in Abschnitt III benötigt.

I. Gruppe. $k' = 9, K = 0.1$ (rasche Inaktivierung des Zwischenstoffs, langsame Bildung des Endprodukts).

Nr. 1. $N = 0.25$

t	0.5	0.873	1	2	10	50	100
z	0.0010	0.0020	0.0024	0.0050	0.0261	0.1249	0.2344
$10^3 w$	2.647	2.6683	2.6680	2.661	2.605	2.311	2.048
		t	200	500	1000		
		z	0.4141	0.7374	0.9310		
		$10^3 w$	1.567	0.702	0.185		

Nr. 2. $N = 1$

t	0.1	0.687	1	2	10	50	100	200	500
z	0.0004	0.0059	0.0089	0.0187	0.0935	0.3902	0.6285	0.8621	0.9930
$10^3 w$	6.294	9.843	9.822	9.725	8.984	6.044	3.682	1.367	0.070

Nr. 3. $N = 10$

t	0.1	0.3103	1	2	5	10	20	50	100
z	0.0029	0.0134	0.0485	0.0972	0.2287	0.4068	0.6491	0.9274	0.9947
w	0.445	0.517	0.500	0.474	0.405	0.311	0.184	0.038	0.0028

Nr. 4. $N=20$

t	0.1	0.2087	1	2	5	10	20	50	100
z	0.0046	0.0119	0.0643	0.1266	0.2897	0.4967	0.7473	0.9680	0.9990
w	0.648	0.679	0.645	0.602	0.489	0.347	0.174	0.022	0.0007

II. Gruppe. $k'=5$, $K=1$.

Nr. 5. $N=0.01$

t	0.1	0.5739	1	1.3635	2	10	50
z	0.0.5	0.0007	0.0014	0.0020	0.0031	0.0162	0.0796
10^3w	0.75	1.61	1.658	1.661	1.659	1.637	1.532

t	100	200	500	1000	5000
z	0.1531	0.2830	0.5648	0.8106	0.9998
10^3w	1.410	1.193	0.72	0.32	0.0004

Nr. 6. $N=1$

t	0.1	0.5739	1	1.3635	2	10	50
z	0.0018	0.0606	0.1169	0.1625	0.2368	0.7624	0.9993
w	0.0872	0.1347	0.1287	0.1221	0.1113	0.0347	0.0001

III. Gruppe. $k'=1$, $K=1$.

Nr. 7. $N=10^{-8}$

t	10^7	10^8	10^9
z	0.049	0.393	0.993
10^9w	4.76	3.03	0.034
(z)	0.05	0.5	5
$10^9(w)$	4.75	2.5	—

Nr. 8. $N=10^{-4}$

t	1	5.398	10	100	500	1000	10000
z	0.0.2	0.0.25	0.0.48	0.0050	0.0247	0.0487	0.393
10^5w	4.32	4.999	4.998	4.975	4.87	4.76	3.03
(z)	0.0.5	0.0.27	0.0.5	0.005	0.025	0.05	0.5
$10^5(w)$	5.00	4.999	4.998	4.975	4.875	4.75	2.5

t	20000	50000	100000
z	0.632	0.918	0.993
10^5w	1.84	0.41	0.034
(z)	1	2.5	5
$10^5(w)$	0	—	—

Nr. 9. $N=0.01$

t	0.1	0.5	1	2	2.998	10	50
z	0.0001	0.0009	0.0029	0.0075	0.0124	0.0463	0.219
10^3w	0.9	3.2	4.3	4.8	4.8	4.7	3.9
(z)	0.0005	0.0025	0.0050	0.01	0.0150	0.05	0.25
$10^3(w)$	5.00	4.99	4.98	4.95	4.93	4.75	3.75

t	100	200	500
z	0.391	0.630	0.917
$10^3 w$	3.0	1.8	0.4
(z)	0.5	1.0	2.5
$10^3(w)$	2.5	0	—

Nr. 10. $N=1$

t	0.1	0.5	0.8609	1	2	10
z	0.0045	0.0788	0.1752	0.2134	0.4555	0.9743
w	0.0863	0.2487	0.2749	0.2726	0.2099	0.0098

Nr. 11. $N=2$

t	0.1	0.5	0.6232	0.75	1	1.5	2
z	0.0088	0.1370	0.1880	0.2381	0.3349	0.4999	0.6262
w	0.1643	0.3993	0.4059	0.4011	0.3704	0.2895	0.2185
t	3	5	10				
z	0.7918	0.9355	0.9966				
w	0.1220	0.0378	0.0020				

Nr. 12. $N=10$

t	0.1	0.2463	0.5	1	2	10
z	0.0346	0.1339	0.3067	0.5579	0.8205	0.9999
w	0.5729	0.7217	0.6211	0.3983	0.1618	0.0001

IV. Gruppe. $k'=0.01$, $K=1$.Nr. 13. $N=5$. $t_{max}=0.4078$.

t	0.1	0.4021	1	2	5	10
z	0.021	0.1972	0.5412	0.8302	0.9915	0.9999
w	0.373	0.6679	0.4510	0.1693	0.0085	0.046
$1-z-w$	0.606	0.1349	0.0078	0.0005	—	—

Nr. 14. $N=10$

t	10^{-3}	0.01	0.1	0.2	0.2557	0.4997	1	2	5
z	≈ 0	0.0005	0.036	0.1053	0.1482	0.3264	0.5909	0.8493	0.9925
w	0.0099	0.0947	0.596	0.759	0.774	0.666	0.409	0.151	0.0075
$1-z-w$	0.9901	0.9048	0.368	0.136	0.078	0.018	0	—	—

An diesem Beispiel soll die schon erwähnte Gültigkeit der Berechnung auch für andere Konstantenwerte erläutert werden. Die hier stehenden Zahlen bleiben richtig, wenn man z. B. setzt $N=10^{-5}$, $K=10^{-6}$, $k'=10^{-8}$ und die Zeiten mit 10^6 multipliziert. Bei letzteren Konstantenwerten wird in der Zeiteinheit nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Molekeln aktiviert. Aus Gleichung (7) dieser Abhandlung und Gleichung (7) bei W. 279 folgt

$$N = \frac{\alpha I_0}{nh\nu} \quad (10)$$

Hierin kann über α und I_0 verfügt werden. α muß so gewählt werden, daß die Bedingung der vom Ort unabhängigen Lichtintensität ungefähr er-

füllt ist. Das ist z. B. der Fall, wenn die Schichtdicke ein cm , die Konzentration ein Mol/Liter und $\kappa = 0.01$ (cm , Mol/Liter) ist. Dabei werden 0.995% des auffallenden Lichtes absorbiert. Für die Schwingungszahl 75×10^{13} folgt aus den übrigen Zahlenannahmen unter Berücksichtigung des Umstandes, daß κ für Mol/ cm^3 den Wert 10 hat, $I_0 = 0.071$ cal (cm^2 , sec $^{-1}$). Davon werden 0.000706 cal $= 6 \times 10^{15}$ Quanten in der Sekunde von einem cm^3 , der 6.0×10^{20} Molekeln enthält, absorbiert. Es wird daher in der Sekunde der Bruchteil 10^{-5} der vorhandenen Molekeln (übereinstimmend mit N , wie es sein muß), in der Zeit 10^3 ein Hundertstel der vorhandenen Molekeln aktiviert. Das w der Tabelle ist wegen der Rückverwandlung etwas kleiner.

V. Gruppe. $k' = 0.01$, $K = 10$ (geringe Inaktivierungsgeschwindigkeit, große Bildungsgeschwindigkeit des Endprodukts).

Nr. 15 $N = 1$

t	0.1	0.2	0.2557	0.4997	1	2	5
z	0.036	0.1053	0.1482	0.3264	0.5909	0.8493	0.9925
$10^3 w$	5.96	7.59	7.74	6.66	4.09	1.51	0.075

Entsprechend der früher gemachten Bemerkung über die Vertauschbarkeit von N und K sind die Ziffern bei Nr. 14 und 15 dieselben. z bleibt ungeändert, w ändert sich um eine Zehnerpotenz.

Nr. 16. $N = 3$

t	0.1	0.14	0.1720	0.2	0.3	0.4	0.5	1	2
z	0.0994	0.1670	0.2239	0.2739	0.4403	0.5773	0.6838	0.9287	0.9964
w	0.1598	0.1758	0.1790	0.1771	0.1528	0.1212	0.0927	0.0214	0.0011

Näherungsformeln können nur mit Vorsicht gebraucht werden. Wenn N gegen k' und K sehr klein ist, kann man die Hilfsgrößen vereinfachen zu

$$\vartheta_1 = -\frac{KN}{K+k'}, \quad \vartheta_2 = -(K+k'), \quad C_1 = 1, \quad C_2 = \frac{KN}{P^2} \doteq 0.$$

Wird auch noch die Exponentielle in eine Reihe entwickelt, so erhält man

$$z = A \frac{KN}{K+k'} t, \quad w = A \frac{N}{K+k'} \left(1 - \frac{KN}{K+k'} t\right) \quad (11)$$

also eine Reaktion nullter Ordnung. Die mit diesen Formeln berechneten Werte sind bei den Beispielen Nr. 7—9 als (z) und (w) angeführt. Man sieht, daß selbst bei Nr. 7, wo die Bedingung $N \ll K \doteq k'$ weitgehend erfüllt ist, die zahlenmäßige Übereinstimmung im Gebiet der gut meßbaren Umsätze schlecht ist. Eine weitere Verkleinerung von N würde daran nichts ändern, wie der Vergleich von Nr. 7 und 8 zeigt. Der Fehler entsteht wesentlich dadurch, daß bei der Reihenentwicklung von $e^{\vartheta_1 t}$ nur die erste t -Potenz beibehalten wurde. Gut meßbare Umsätze treten erst bei großen t -Werten auf; dann ist der Exponent nicht mehr genügend klein.

Dagegen kann man schon bei Nr. 8 mit genügender Annäherung setzen

$$z = A(1 - e^{\vartheta_1 t}), \quad w = \frac{AN}{K + k'} e^{\vartheta_1 t}, \quad \vartheta_1 = -\frac{KN}{K + k'} \quad (12)$$

Da ϑ_1 bei genügend kleinem N diesem proportional ist, erhält man für gleiche Nt praktisch gleiche Werte von z und $\frac{w}{N}$, wie es die Beispiele zeigen. Die Veränderlichkeit der Konzentration des Zwischenprodukts bleibt daher dieselbe, wenn man w durch Verkleinerung des N noch kleiner macht. Alle diese Formeln geben das Maximum von w nicht wieder und versagen überhaupt bei kleinen Zeiten, weil dann die zweite Exponentielle nicht vernachlässigt werden darf.

II. Die Veränderlichkeit der Konzentration des Zwischenproduktes mit der Zeit.

Folgende Zusammenstellung enthält den roh geschätzten Umsatz- (z) Bereich, in dem die Konzentration des Zwischenprodukts in grober Annäherung (auf $\pm 5\%$) als konstant betrachtet werden kann. Außerdem ist angegeben der Höchstwert, den die Konzentration des Zwischenprodukts erreicht (w_{\max}) und der z -Wert, bei dem dies der Fall ist (z_{\max}).

Nr.	1	2	3	4	5	6	8	9
z -Bereich von	0.001	0.002	0.005	0.004	0.036	0.03	0.032	0.003
bis	0.09	0.1	0.1	0.11	0.10	0.16	0.08	0.12
w_{\max}	0.027	0.098	0.52	0.68	0.0017	0.13	0.05	0.0048
z_{\max}	0.002	0.006	0.013	0.012	0.002	0.06	0.035	0.012

Nr.	10	11	12	13	14	15	16
z -Bereich von	0.08	0.11	0.08	0.15	0.08	0.08	0.11
bis	0.3	0.34	0.26	0.3	0.28	0.28	0.38
w_{\max}	0.27	0.41	0.72	0.67	0.77	0.077	0.18
z_{\max}	0.18	0.19	0.13	0.20	0.15	0.15	0.22

Eine ungefähre Konstanz der Konzentration des Zwischenprodukts ist höchstens in der Nähe des Maximums zu erwarten. Dieses Maximum liegt im allgemeinen bei kleinen z -Werten. Dann liegt auch der Bereich, in dem allenfalls von ungefähre Konstanz des w gesprochen werden könnte, in einem Bereich, der praktisch nicht oder nur wenig in Betracht kommt (Nr. 1—9). Nur bei größerer Aktivierungsgeschwindigkeit und nicht zu großer Inaktivierungs- und Umwandlungsgeschwindigkeit rückt das Maximum von w in den Bereich des gut meßbaren Umsatzes (Nr. 10—16). Dann tritt auch die ungefähre Konstanz des w in einem gut meßbaren Gebiet auf, umfaßt aber immer nur einen kleinen Teil desselben. In der ersten Gruppe bleibt die Konzentration des Zwischenprodukts klein (jedoch mit Ausnahme von Nr. 3 und 4), in der zweiten Gruppe (mit Ausnahme von Nr. 15) erreicht sie hohe Werte. Die Ausnahmen zeigen, daß nicht der Umstand entscheidend ist, ob das Zwischenprodukt in großer Menge da ist oder nicht.

Bei der hier betrachteten Modellreaktion ist daher die Ableitung kinetischer Formeln

unter Konstantsetzung der Konzentration des Zwischenproduktes unzulässig. Es kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, daß bei verwickelteren Reaktionen die Konzentration des Zwischenproduktes ein flacheres Maximum haben und daher in einem größeren Bereich annähernd konstant sein kann. Aber diese Annahme darf nicht von vornherein gemacht, sondern ihre Zulässigkeit muß in jedem Fall bewiesen werden.

Auch die von Herzfeld geäußerte und von Skrabal¹¹ angenommene Auffassung, daß das Konstantsetzen der Konzentration eines unbeständigen Zwischenproduktes darum zu richtigen Ergebnissen für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion führe, weil die absoluten Änderungen der Konzentration des Zwischenproduktes klein seien gegenüber den absoluten Änderungen der Konzentration des Ausgangsstoffes, ist bei der hier betrachteten Modellreaktion nicht anwendbar; denn die Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes ist der Konzentration des Zwischenproduktes proportional. Man kann sich daher auch in verwickelteren Fällen nicht mit dieser Auffassung beruhigen, ohne ihre Zulässigkeit in dem betreffenden Fall nachgewiesen zu haben.

III. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion von der Lichtintensität.

Winther¹² hat hervorgehoben, daß bei der von ihm untersuchten Oxydation des Jodwasserstoffes im Licht und auch bei einigen anderen Reaktionen der Umsatz nicht mit der Lichtintensität fortwährend steigt, sondern einen durch stärkere Energiezufuhr nicht mehr steigerungsfähigen Grenzwert erreicht. Für seinen Fall hat er eine ziemlich verwickelte Erklärung gegeben. An dem Beispiel der hier betrachteten Modellreaktion soll gezeigt werden, daß diese Erscheinung nach der klassischen Kinetik zu erwarten ist, wenn sich an den photochemischen Primärvorgang langsam verlaufende Folgereaktionen anschließen.

Fragt man nach dem Einfluß der Lichtintensität auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion, so kann man ansetzen

$$v = dz/dt = CI^b (A - z) \quad (13)$$

wo C die Geschwindigkeitskonstante.

Hat man die Werte der Geschwindigkeit bei gleichem Umsatz z für zwei verschiedene Lichtstärken, so ergibt sich

$$b = \frac{\log v_1/v_2}{\log I_1/I_2} \quad (14)$$

¹¹ Ann. Phys. IV, 84 (1927), 637.

¹² Zeitschr. physik. Chem. 108 (1924), 257.

Statt I kann in dem hier benutzten Beispiel das damit proportionale N eingesetzt werden.

Wünscht man die Geschwindigkeiten bei ihrem Maximum zu vergleichen, so ist im Zähler noch $-\log \frac{1-z_1}{1-z_2}$ hinzuzufügen.

Da bei dem hier behandelten Beispiel die Lichtabsorption gering ist, hängt I nicht von der Zeit ab. Die b -Werte der Gleichung (13) wurden aus den Zahlen des Abschnittes I berechnet. Nötigenfalls wurden die zu gleichen z -Werten gehörigen Geschwindigkeiten durch Interpolation gewonnen. Die Ungenauigkeit der Interpolation verursacht kleine Unebenheiten der b -Werte, kann aber das Ergebnis nicht trüben. Die Tabellen enthalten die Geschwindigkeiten v für verschiedene z oder für das Maximum der Geschwindigkeit.

Aus den Beispielen 1–4 ergeben sich folgende 10^3v :

N	$z =$	0.1	0.4	0.6	0.8	Max.
1	$10^3v =$	8.9	5.95	3.96	1.98	9.84
0.25		2.4	1.61	1.07	0.54	2.67
	$b =$	0.95	0.95	0.94	0.94	0.94
N	$z =$	0.0485	0.0972	0.4068	0.6491	0.9274
10	$10^3v =$	50.0	47.4	31.1	18.4	3.8
1		9.43	8.95	5.88	3.48	0.72
	$b =$	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53
N	$z =$	0.1266	0.4967	0.7473	0.9680	Max.
20	$10^3v =$	60.2	34.7	17.4	2.2	67.9
10		46	26.5	13.5	1.68	51.7
	$b =$	0.39	0.39	0.37	0.39	0.39

Aus Nr. 5 und 6 folgen folgende v -Werte:

N	$z =$	0.0606	0.1625	0.7624
1	$v =$	0.1347	0.1221	0.0347
0.01		0.00156	0.00139	0.00040
	$b =$	0.97	0.97	0.97

Aus Nr. 8–12 folgen folgende Werte von 10^3v :

N	$z = 0.39$	0.63	0.92	Max.	
10^{-2}	$10^5 v = 300$	180	40	480	
10^{-4}	3.03	1.84	0.41	5.00	
	$b = 1.0$	1.0	1.0	0.99	
N	$z = 0.2$	0.3	0.45	0.55	0.80
0.01	$10^5 v = 0.004$	0.00348	0.0027	0.0022	0.0097
1	0.273	0.26	0.21	0.17	0.068
2	0.404	0.385	0.31	0.26	0.105
10	0.72	0.63	0.495	0.40	0.162
0.01 — 1	$b = 0.68$	0.75	0.78	0.77	0.70
1 — 2	$b = 0.57$	0.57	0.56	0.61	0.56
2 — 10	$b = 0.36$	0.31	0.29	0.27	0.27

Aus Nr. 13 und 14 ergeben sich die v -Werte:

N	$z = 0.1972$	0.5412	0.8302
5	$v = 0.6679$	0.4510	0.1693
10	0.65	0.465	0.17

Die Geschwindigkeit bei gleichem Umsatz ist hier praktisch unabhängig von der Lichtstärke ($b = 0$).

Aus Nr. 15 und 16 folgt:

N	$z = 0.3264$	0.5909	0.8493
1	$v = 0.666$	0.409	0.151
3	1.72	1.176	0.425
	$b = 0.86$	0.96	0.94

Die Beispiele zeigen, daß bei dem hier behandelten Reaktionsmodell die Geschwindigkeiten der Gesamtreaktion bei gleichem Umsatz nicht der Lichtstärke proportional sind, obwohl diese Proportionalität für den eigentlichen photochemischen Vorgang vorausgesetzt wurde und obwohl alle Reaktionen monomolekular sind. Vielmehr tritt in allen Fällen bei Steigerung der Lichtintensität eine Verminderung der Potenz ein, mit welcher die Lichtintensität die Geschwindigkeit beeinflußt.

Das ergibt sich auch aus sehr stark vereinfachten Näherungsformeln. Für sehr kleine N folgt aus Gleichung (11) Proportionalität der Bildungsgeschwindigkeit des Endprodukts (dz/dt) mit der Lichtintensität. Für sehr große N wird die Hilfsgröße $\Phi_1 \doteq -K$, $C_1 \doteq 1$, $C_2 \doteq 0$, $z = A(1 - e^{-Kt})$, welcher Ausdruck von der Lichtintensität unabhängig ist.

Es ist also möglich, Abweichungen von der ersten Potenz der Lichtintensität ohne Annahme eines besonderen Reaktionsmechanismus zu erklären, wenn diese Potenz eine Funktion der Lichtintensität ist. Ist dagegen diese Potenz innerhalb eines größeren Bereiches von der Lichtstärke unabhängig, so muß die Erklärung im Reaktionsmechanismus selbst gesucht werden.

Die Abhängigkeit des Potenzexponenten von der Lichtstärke tritt auch auf, wenn keine Rückverwandlung der angeregten Molekeln in den Ausgangsstoff eintritt. Für den Fall monomolekularer Reaktionen und geringer Lichtabsorption habe ich die Formeln gegeben (W. 294, Gl. 41). Für sehr große N ergibt sich daraus $z = A(1 - e^{-Kt})$, unabhängig von der Lichtstärke.

Die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion von der Lichtstärke, wenn diese hohe Werte hat, beruht nicht darauf, daß die Lichtintensität ausreichen würde, um sofort alle Molekeln zu aktivieren. Dies zeigen die bei Nr. 13 und 14 (Abschnitt II) beigegeführten Werte der Konzentration des unveränderten Ausgangsstoffes ($1 - z - w$). Die Erscheinung beruht vielmehr darauf, daß bei hoher Lichtstärke zwar anfangs das Zwischenprodukt, dessen Konzentration die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt, rascher gebildet wird, daß aber später

die Nachlieferung des Zwischenproduktes infolge der stärker gesunkenen Konzentration des Ausgangsstoffes bei der höheren Lichtintensität langsamer erfolgt.

Wenn die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion nicht proportional der Lichtintensität ist, kann auch die Lichtwirkung bei gleichem Produkt aus Lichtintensität und Zeit (It) nicht von der Lichtstärke unabhängig sein, u. zw. wird in allen Fällen, wo die Geschwindigkeit bei hoher Lichtintensität von dieser unabhängig wird, die Wirkung bei gleichem It mit steigendem I abnehmen müssen. Das zeigen auch die Zahlen der Modellreaktion. Z. B. geben die Nr. 7–12 bei $Nt=1$ nach steigender Lichtstärke geordnet die Umsätze $z = 0.393, 0.393, 0.391, 0.213, 0.137, 0.035$. Bekanntlich tritt bei der Schwärzung der photographischen Platte meist das entgegengesetzte ein. Auch diese Erscheinung wird wohl eine kinetische Erklärung finden müssen¹³.

IV. Die Energieaufnahme während der gesamten Reaktionsdauer.

Während die Lichtstärke je nach ihrer Größe in der Geschwindigkeitsgleichung der Gesamtreaktion mit veränderlichem Exponenten auftritt, ist die gesamte Lichtabsorption bis zum völligen Aufbrauch des lichtempfindlichen Stoffes von der Lichtintensität mindestens in vielen Fällen unabhängig. Ich vermute, daß das allgemein gilt, kann aber nur wahrscheinlich machen, daß die Abhängigkeit in allen Fällen nur gering sein wird.

Die Konzentrationsverminderung des lichtempfindlichen Stoffes ist allgemein

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kI_0}{S}(1 - e^{-kSc}) - f.$$

Hierin ist f eine Summe von Geschwindigkeiten von Dunkelreaktionen, welche den inaktiven Ausgangsstoff zurückliefern. f enthält Konzentrationen entstehender Stoffe, aber nicht die Lichtstärke. Es ist aber von der Lichtstärke nicht unabhängig, weil die Konzentrationen während der Reaktion von der Belichtung abhängen. Aus der vorstehenden Gleichung ergibt sich

$$1 - e^{-zSc} = \frac{(f - dc/dt)S}{kI_0}.$$

Die absorbierte Lichtenergie für ein cm^2 in der Zeiteinheit ist

$$E = I_0 (1 - e^{-zSc}),$$

daher die während der ganzen Reaktionsdauer absorbierte Lichtenergie

¹³ Vgl. Bodenstein, 2. physik. Chem. 85 (1913), 331; Noddack in Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, XXIII, 607. Übrigens kommt es auch bei der photographischen Platte vor, daß bei großen Lichtintensitäten die Schwärzung langsamer zunimmt als die Lichtintensität (siehe z. B. L. A. Jones und E. Huse, J. Opt. Soc. America 7 (1923), 1107, oder Abridg. Scientific. Publ. Eastman-Kodak 1923, Nr. 193). Ich verdanke den Hinweis auf diese Arbeit Herrn Hofrat J. M. Eder.

$$E_{\infty} = I_0 \int_{c=A}^{c=0} (1 - e^{-\alpha S c}) dt = \frac{S}{k} \int_{c=A}^{c=0} \left(f - \frac{dc}{dt} \right) dt = \frac{S}{k} \left(A + \int_0^{\infty} f dt \right) \quad (15)$$

Wird der Ausgangsstoff durch keine Reaktion zurückgebildet, so fällt $f dt$ weg. Die Lichtabsorption während der ganzen Reaktionsdauer ist einfach AS/k , wobei AS die Anfangsmenge des Ausgangsstoffes für ein cm^2 belichteter Fläche ist. Setzt man $1/k = nh\nu$, so sieht man, daß das nichts anderes bedeutet, als daß von jeder Molekel ein Quant absorbiert wird.

Aber auch, wenn eine Rückbildung des Ausgangsstoffes stattfindet, kann die totale Absorption von der Lichtstärke unabhängig sein. Das ist z. B. bei der in Abschnitt II behandelten Modellreaktion der Fall. Es ist

$$f = Ak'(x - y - z) = -\frac{Ak'C_1\vartheta_1}{K} (e^{\vartheta_1 t} - e^{\vartheta_2 t}) \quad \text{und} \quad \int_0^{\infty} f dt = \frac{Ak'}{K},$$

die gesamte absorbierte Lichtenergie daher

$$E_{\infty} = \frac{AS}{Kk} (K + k').$$

Allgemein kann ich eine Abhängigkeit des gesamten absorbierten Energie von der Lichtintensität nicht mit Sicherheit ausschließen. Aber da die Lichtintensität in f nicht explizite vorkommt, so ist es wahrscheinlich, daß die Abhängigkeit von der Lichtintensität höchstens die Rolle eines Korrektionsgliedes spielen wird.

V. Die Quantenabsorption, bezogen auf das Endprodukt.

Die Frage soll an drei Beispielen behandelt werden.

1. Verhalten der Modellreaktion.

Unter den gemachten Voraussetzungen (Aktivierung entsprechend dem Einsteinschen Äquivalentgesetz; die aktivierten Molekeln werden teils wieder inaktiviert, teils wandeln sie sich in das Endprodukt um; nur der Ausgangsstoff, aber nicht die aktivierten Molekeln absorbieren; die Lichtintensität ist vom Ort unabhängig) läßt sich die Energieaufnahme für einen bestimmten Umsatz in folgender Weise berechnen.

Wegen $-dl/ds = \alpha I c$ ist bei vom Ort unabhängigem I und konstantem c die absorbierte Lichtenergie $\Delta I = \alpha I_0 c s$. Diese Energie wird von einem rechtwinkligen Parallelepiped von $1 cm^2$ Querschnitt und $s cm$ Länge, also von $s cm^3$ in der Sekunde absorbiert. Das Produkt αc ist von der Volumeinheit unabhängig.

Ferner ist $c = A - x + y$. Daher ist die Energieaufnahme in der Zeit dt (während des Umsatzes dz)

$$dE_t = \alpha I_0 s (A - x + y) dt \quad (16a)$$

und durch Einsetzung der Werte für x und y unter Berücksichtigung von $\frac{\vartheta_1}{\vartheta_1 + N} = -\frac{K + \vartheta_1}{k'}$, $\frac{\vartheta_2}{\vartheta_2 + N} = -\frac{K + \vartheta_2}{k'}$

$$\frac{dE_t}{dt} = \alpha I_0 s A \left[\left(\frac{\vartheta_1}{K} + 1 \right) C_1 e^{\vartheta_1 t} - \left(\frac{\vartheta_2}{K} + 1 \right) C_2 e^{\vartheta_2 t} \right] = \alpha I_0 s A F \quad (16b)$$

wo F den Ausdruck in der eckigen Klammer bedeutet.

Um die Energiezufuhr für den Umsatz dz zu erhalten, ist dE/dt mit dt/dz zu multiplizieren. dt/dz kann aus $z = f(t)$ gewonnen werden. So erhält man, da $C_1 \vartheta_1 = C_2 \vartheta_2$,

$$dE_z = \frac{\alpha I_0 s F}{-C_1 \vartheta_1 (e^{\vartheta_1 t} - e^{\vartheta_2 t})} dz \quad (17)$$

Um diese und die folgenden Formeln für bestimmte z -Werte anzuwenden, kann man die zugehörigen t durch Näherungsrechnung ermitteln, was nach dem Newtonschen Verfahren keine Schwierigkeiten macht.

Um die Zahl der Quanten Q zu finden, welche zur Zeit t oder beim Umsatz z auf eine Molekel des Endproduktes entfallen, hat man die Energie durch Division mit $h\nu$ auf Quanten umzurechnen, ferner durch die Zahl der gebildeten Molekeln des Endproduktes zu dividieren. Letztere ist in der Zeit dt $sdz \cdot n$. Dabei ist nach Gleichung 10 $I_0 \alpha$ durch $Nnh\nu$ zu ersetzen. So erhält man

$$Q_z = \frac{NF}{-C_1 \vartheta_1 (e^{\vartheta_1 t} - e^{\vartheta_2 t})} \quad (18)$$

Würde die das Endprodukt liefernde Reaktion die Form $M_1' \rightarrow nM_2$ haben, so würde natürlich auf eine Molekel des Endproduktes nur der n -te Teil von Q_z kommen.

Um die Energiezufuhr für endliche Zeiten und den Mittelwert der Quantenzahl für einen endlichen Umsatz zu finden, integriert man Gleichung 16 b und erhält für die Energieaufnahme von $t = 0$ angefangen

$$E_t = \alpha I_0 s A \left\{ \frac{K + k'}{KN} + \left(\frac{\vartheta_1}{K} + 1 \right) \frac{C_1}{\vartheta_1} e^{\vartheta_1 t} - \left(\frac{\vartheta_2}{K} + 1 \right) \frac{C_2}{\vartheta_2} e^{\vartheta_2 t} \right\} = \alpha I_0 s A G \quad (19)$$

wo G wieder ein Zeichen für den großen Klammersausdruck ist.

Daraus erhält man wie früher für den Mittelwert der auf eine Molekel des Endproduktes entfallenden Quantenzahl in dem

Umsatzbereich Δz

$$Q_m = AN \Delta G / \Delta z \quad (20)$$

oder, wenn der Umsatzbereich bei $t = 0$ beginnt,

$$Q_{0-z} = AN G / z \quad (21)$$

Wie schon erwähnt, ändern sich x, y, z nicht, wenn man K, k', N und daher auch I_0 mit 10^{-n} und gleichzeitig die Zeiten mit 10^n multipliziert. Bei dieser Umwandlung werden nicht geändert $F, dE_z, E_t, Q_z, Q_m, G$ wird mit 10^n multipliziert, dE_t mit 10^{-n} .

Hervorzuheben ist, daß alle diese Formeln die Zeit enthalten. Die auf eine Molekel des Endproduktes entfallende Quantenzahl ändert sich daher während des Reaktionsablaufes. Das ist bisher kaum beachtet worden, ist aber eigentlich immer (nicht bloß in dem hier betrachteten Fall) selbstverständlich, wenn das Licht Molekeln aktiviert und die aktivierten Molekeln auf irgendeine Weise zu den Endprodukten führen. Denn im ersten unendlich kleinen Zeiteilchen tritt nur Aktivierung, aber keine Umwandlung ein; Q_z ist daher unendlich.

Das ergibt sich auch aus Gleichung 18; für $t = 0$ wird $F = 1$ (wegen $C_1 - C_2 = 1$ und $C_1 \vartheta_1 = C_2 \vartheta_2$) und der Nenner 0.

In dem hier behandelten Beispiel ist der Grenzwert von Q_z für $t = \infty$

$$Q_\infty = - \frac{N (K + \vartheta_1)}{K \vartheta_1} \quad (22)$$

wie man durch Division der Exponentialausdrücke mit $e^{\vartheta_1 t}$ und Übergang zur Grenze findet. Dieser Ausdruck ist selbstverständlich immer positiv. Für sehr kleine N geht er in $(K + k')/K$, für sehr große N in k'/K über.

Mit fortschreitender Reaktion nimmt Q_z fortwährend ab. Denn es ist

$$\frac{dQ_z}{dt} = - \frac{(P^2 - 4KN) e^{-Pt}}{K (e^{\vartheta_1 t} - e^{\vartheta_2 t})^2} \quad (23)$$

Dieser Ausdruck ist immer negativ, da $P^2 - 4KN$ immer positiv ist. Hiefür ist erforderlich $P^2 - 2KN > 2KN$. Das trifft immer zu; denn es ist $(K - N)^2 > 0$, $K^2 + N^2 > 2KN$, um so mehr $P^2 - 2KN = K^2 + N^2 + k'^2 + 2k'(N + K) > 2KN$. Die Quantenzahl des gebildeten Endproduktes beginnt also mit ∞ und nimmt während der Reaktionsdauer fortwährend bis zu dem angegebenen Grenzwert (Gleichung 22) ab. Der Abfall kann allerdings je nach der Lichtstärke in sehr verschiedener Weise erfolgen.

Eine ganz rohe Darstellung der Veränderlichkeit der Quantenzahlen während des Reaktionsablaufes erhält man durch Näherungsformeln. In erster Näherung kann man die Glieder mit $e^{\vartheta_2 t}$ vernachlässigen. Für sehr kleine N kann man ferner die am Schluß des Abschnittes II angegebenen Vernachlässigungen einführen, ferner ϑ_1/K neben 1 weglassen. Hiedurch geht sowohl Q_z , als Q_{0-z} (Gleichung 21) in $(K + k')/K$ über. Bei sehr kleinem N ist daher die Quantenaufnahme für eine Molekel des Endproduktes mit Ausnahme des Anfangsstadiums ungefähr konstant. Für große N bekommt man durch ähnliche Vernachlässigungen

Formeln, welche die Lichtstärke und die Zeit enthalten; dementsprechend ändert sich die Quantenzahl während des Reaktionsablaufes. Ich setze aber diese Formeln nicht hieher, weil sie quantitativ ganz unzulänglich sind. Die nachfolgenden Zahlenbeispiele beleuchten diese Verhältnisse.

Dagegen ist (in Übereinstimmung mit den Darlegungen des Abschnittes IV) die mittlere Quantenzahl zwischen $t = 0$ und $t = \infty$ von der Lichtintensität unabhängig. Man erhält

$$Q_{0-\infty} = \frac{K + k'}{K} \quad (24)$$

Die nachfolgenden Zahlen beziehen sich auf die früher berechneten Beispiele Nr. 8, 11 und 12. Bei diesen ist $K = k' = 1$. Dagegen hat N der Reihe nach die Werte 10^{-4} , 2 und 10.

$z =$	0.01	0.1	0.4	0.5	0.9	1.0
Nr. 8.						
$t =$	201.4	—	10217	13864	46056	∞
$Q_z =$	2.00	—	2.00	2.00	2.00	2.00
Nr. 11.						
$t =$	0.1073	0.4055	1.183	1.5	4.251	∞
$Q_z =$	9.39	2.73	1.52	1.46	1.41	1.41
Nr. 12.						
$t =$	0.0492	0.1990	0.6601	0.8631	2.588	∞
$Q_z =$	16.74	2.64	1.11	1.101	1.099	1.099

Da man unmittelbar nicht Quantenzahlen für einen bestimmten Zeitpunkt, sondern für einen bestimmten Zeitbereich erhält, setze ich auch einige mittlere Quantenzahlen für die in der Tabelle angegebenen Umsatzbereiche her.

z -Bereich	0—0.1	0—0.5	0.4—0.5	0.9—1.0
Nr. 11	5.8	2.6	1.48	1.41
Nr. 12	9.1	2.9	1.1	1.1

An den mittleren Quantenzahlen bei nicht zu großem Umsatz zeigt dieses Beispiel eine Erscheinung, welche von Winther¹⁴ hervorgehoben worden ist, nämlich, daß die Quantenzahl mit steigender Lichtstärke steigt. Dies kommt dadurch zustande, daß bei großem N der Abfall von Q_z am Anfang langsamer ist. Dagegen ist im späteren Reaktionsverlauf die Quantenzahl bei größerer Lichtstärke kleiner, da ja für den gesamten Reaktionsverlauf immer dieselbe Quantenzahl herauskommen muß (Gleichung 24).

Die Veränderlichkeit der Quantenzahl mit der Lichtstärke steht selbstverständlich mit der Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Ge-

¹⁴ Z. f. physik. Chem. 120, (1926), 32, 254; vgl. auch Richard Schmidt, Z. f. physik. Chem. B. 1 (1923), 237.

samtreaktion von der Lichtstärke (Abschnitt III) im Zusammenhang. Man kann in Gleichung (16 a) die Konzentration des Ausgangsstoffes $A-x+y$ durch $A-z-w$ ersetzen. Führt man dann die Umformungen durch, welche zur Quantenzahl führen (Division mit $h\nu$ und mit $ns dz$), so erhält man

$$Q_z = k\alpha I_0 (A - z - w) \frac{dt}{dz} \quad (25)$$

Drückt man den Einfluß der Lichtintensität auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch Gleichung (13) aus, so erhält man

$$Q_z = \frac{k\alpha I_0^{1-b}}{C} \left(1 - \frac{w}{A-z}\right) \quad (26)$$

Bleibt die Konzentration des Zwischenprodukts gegen $A-z$ klein, so ist der Klammerausdruck nahezu eins. Da b mit steigender Lichtstärke abnimmt und I_0^{1-b} mit abnehmendem b zunimmt, wird die Quantenzahl in diesem Fall mit steigender Lichtstärke größer. Wenn aber das Glied $w/(A-z)$ Einfluß gewinnt, was insbesondere bei weit vorgeschrittenem Umsatz der Fall ist, kann sich dieses Verhältnis umkehren. Das ist z. B. bei dem Beispiel Nr. 11 und 12 für Q_z schon bei geringem, für Q_m erst bei größerem Umsatz der Fall.

2. Verhalten einer Reaktion ohne Inaktivierung bei geringer Lichtabsorption.

Auf diesen Fall bezieht sich die Gleichung 41 in W. 294. Er verhält sich fast durchwegs wie der vorige. Man hat

$$\left. \begin{aligned} \frac{dE_t}{dt} &= \alpha I_0 s A e^{-Nt}, dE_z = \frac{N-K}{NK} \cdot \frac{\alpha I_0 s e^{-Nt}}{e^{-Kt} - e^{-Nt}} dz, Q_z = \frac{N-K}{K} \cdot \frac{e^{-Nt}}{e^{-Kt} - e^{-Nt}} \\ E_t &= \frac{\alpha I_0 s A}{N} (1 - e^{-Nt}), Q_{0-t} = \frac{1 - e^{-Nt}}{1 - \frac{K}{K-N} e^{-Nt} + \frac{N}{K-N} e^{-Kt}} \\ \frac{dQ_z}{dt} &= - \frac{(K-N)^2 e^{-(K+N)t}}{K(e^{-Kt} - e^{-Nt})^2} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Auch hier ist Q_z für $t=0$ unendlich und nimmt fortwährend ab. Nur der Grenzwert von Q_z bei $t=\infty$ erfordert eine etwas andere Behandlung, da im früheren Fall immer $|\vartheta_2| > |\vartheta_1|$ war, während hier N größer oder kleiner sein kann als K . Der Fall $N > K$ gibt als Grenzwert Null. Dagegen gibt $K > N$ den Grenzwert $(K-N)/K$. Beides ergibt sich aus der Formel des allgemeineren Falles (Gleichung 22), je nachdem man ϑ_1 durch $-K$ oder durch $-N$ ersetzt.

Über den Einfluß der Lichtstärke auf den Gang des Q_z kann folgendes gesagt werden. Ist N klein gegen K , so ist $Q_z \doteq 1$ unabhängig von der Zeit. Es wird also während des größten Teiles der Reaktionsdauer für eine Molekel des Endprodukts ungefähr

ein Quant verbraucht. Ist dagegen N groß gegen K , so wird

$$Q_z = \frac{N}{K} e^{-(K-N)t}$$

also von der Zeit abhängig. Der Mittelwert von Q für die ganze Reaktionsdauer ist selbstverständlich 1. Bei großem N kommt dieser Wert dadurch zustande, daß Q_z von Unendlich bis Null sinkt, während bei kleinem N bald ein Wert in der Gegend von eins erreicht wird und das Sinken nur bis $(K-N)/K$ geht.

Für $N = K$ werden die Formeln unbrauchbar. Man hat dann

$$x = A(1 - e^{-Nt}), \quad z = A[1 - (1 + Nt)e^{-Nt}]$$

$$dE_t = \kappa I_0 s A e^{-Nt} dt, \quad dE_z = \frac{\kappa I_0 s}{N^2 t} dz, \quad Q_z = \frac{1}{Nt} \quad (28)$$

Der Grenzwert von Q_z für $t \rightarrow \infty$ ist also Null, was auch aus den Formeln für $N \geq K$ folgt; Q_z ist nicht konstant.

Diese Verhältnisse werden durch folgende Beispiele ($A = 1$) verdeutlicht.

t	0.01	0.1	0.2	0.5	1
z	0.047	0.0355	0.105	0.327	0.591
Q_z für $K = 10, N = 1$	10.5	1.52	1.08	0.91	0.90
Q_z für $K = 1, N = 10$	95	6.17	1.78	0.10	0.001

$$K = N = 1$$

t	0.01	0.1	0.2	0.5	0.8	1	2	5	10
z	0.045	0.0047	0.0175	0.090	0.191	0.264	0.594	0.960	0.9995
Q_z	100	10	5	2	1.25	1	0.5	0.2	0.1

3. Sehr starke Lichtabsorption.

Die zwei bisher behandelten Fälle haben sehr schwache Lichtabsorption. Nunmehr soll das Reaktionssystem $M \xrightarrow{h\nu} M' \rightarrow M_1$ bei praktisch vollständiger Lichtabsorption behandelt werden. Die Integrale habe ich bereits angegeben (W. 294, Gl. 41 a; B ist gleich 1 zu setzen). Die für 1 cm^2 und die Zeit dt absorbierte Lichtenergie ist $I dt$. Die in einer unendlich kleinen Zeit für ein cm^2 belichteter Oberfläche umgewandelte Menge ist bei der Schichtdicke $s dx$. Daher ist $s dx = K I dt$ und $s x = k I t$. Durch Einsetzen der Werte von x, y, z folgt

$$\frac{dz}{dt} = \frac{K k I}{s(k' + K)} \left[1 - e^{-(k' + K)t} \right]$$

Dadurch wird

$$\frac{dE}{dz} = \frac{s(k' + K)}{k K [1 - e^{-(k' + K)t}]}$$

Durch Division mit $h\nu$ und mit der Zahl der gebildeten Molekeln des Endprodukts $s n dz$ wird

$$Q_z = \frac{k' + K}{K[1 - e^{-(k' + K)t}]} \tag{29}$$

Die mittlere Quantenaufnahme für eine Molekel des Endprodukts erhält man, indem man It durch $h\nu$ und die Zahl der gebildeten Molekeln snz dividiert. Das gibt

$$Q_{0-t} = \frac{(k' + K)^2 t}{K[(k' + K)t - 1 + e^{-(k' + K)t}]} \tag{30}$$

Da $1 - e^{-(k' + K)t}$ immer positiv ist, ist $Q_{0-t} > \frac{k' + K}{K}$.

Alle diese Formeln haben nur bei nicht zu weit vorgeschrittenem Umsatz Sinn, weil bei weit vorgeschrittenem Aufbrauch des absorbierenden Ausgangsstoffes die Absorption nicht mehr praktisch vollständig sein kann. Die Formeln, welche gelten, wenn keine Rückverwandlung stattfindet ($k' = 0$), ergeben sich aus den vorstehenden ohne weiteres.

Wie die Formeln zeigen, ändern sich die Q mit der Zeit. Ist $k' + K$ groß, so nähern sie sich mit steigendem t bald dem Grenzwert $(k' + K)/K$, bzw. bei $k' = 0$ dem Wert 1. Die Lichtstärke kommt in den Formeln nicht vor; daher sind die Q bei verschiedenen Lichtstärken, aber gleichen Zeiten gleich. Die Lichtstärke ist aber von Einfluß, wenn man die Q bei gleichen Umsätzen vergleicht, da bei verschiedenen Lichtstärken zu gleichen Zeiten verschiedene z gehören. Das zeigen die folgenden Zahlenbeispiele, bei denen $k' = 0$, $K = 0.01$ gesetzt ist.

$kI/s = 0.01$

t	1	10	20	40	60	80
x	0.01	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
z	0.0498	0.00484	0.0187	0.0703	0.149	0.249
Q_z	100.5	10.5	5.52	3.03	2.22	1.82
Q_{0-t}	200.6	20.7	10.7	5.69	4.03	3.21

$kI/s = 0.001$

t	10	60	80	100	200	400	600	800
x	0.01	0.06	0.08	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
z	0.048	0.0149	0.0249	0.0368	0.114	0.302	0.500	0.700
Q_z	10.5	2.22	1.82	1.58	1.16	1.02	1.002	1.000
Q_{0-t}	20.7	4.03	3.21	2.72	1.76	1.33	1.20	1.14

Bei verhältnismäßig hoher Lichtintensität ist Q auch bei hohen, mit der Annahme vollständiger Absorption noch verträglichen x -Werten in- konstant. Bei kleiner Lichtstärke dagegen ist Q_z oberhalb $x = 20\%$ un- gefähr konstant und (wegen $k' = 0$) ungefähr gleich eins. Die Mittelwerte werden erst bei höheren Umsätzen ungefähr konstant.

4. Allgemeines.

Was für sehr starke und sehr schwache Lichtabsorption gilt, wird wohl auch für mittlere Absorptionen gelten. Man kann daher sagen:

Bei photochemischen Reaktionen, bei denen nur der Ausgangsstoff absorbiert und dadurch nach dem Einsteinschen Äquivalentgesetz aktiviert und durch beliebige andere Reaktionen weiter verändert wird, muß sich die Zahl der auf eine Molekel des Endproduktes entfallenden Quanten während des Reaktionsablaufes ändern, u. zw. vom Anfangswert ∞ zu kleineren Werten. Daher wird sich auch der allein beobachtbare Mittelwert der Quantenzahl in einem bestimmten Reaktionsbereich während der Reaktion ändern. Diese Änderung ist jedoch sehr klein, wenn die Lichtreaktion im Verhältnis zu den anderen sehr langsam verläuft, und in manchen Fällen auch bei großer Geschwindigkeit der Lichtreaktion, aber weit vorgeschrittenem Umsatz (z. B. Nr. 12). In den hier behandelten Fällen kann die Veränderlichkeit der Quantenzahl besonders groß werden, wenn keine Rückverwandlung in den Ausgangsstoff eintritt oder wenn die Lichtabsorption sehr stark ist.

Die Zahl der Quanten für eine Molekel des Endproduktes ist im allgemeinen von 1 verschieden und kann größer oder kleiner sein. Im Fall einer Lichtreaktion mit monomolekularer Folgereaktion wird jedoch die mittlere Quantenzahl für den ganzen Reaktionsverlauf 1, wenn keine Rückverwandlung in den Ausgangsstoff eintritt. Tritt dagegen eine solche Rückverwandlung ein, so ist die mittlere Quantenzahl für den ganzen Reaktionsverlauf immer größer als 1, weil ein Teil der Quanten durch die Inaktivierung nutzlos verbraucht wird. Das gleiche gilt für die mittlere Quantenzahl von $t=0$ bis zu einer endlichen Zeit in jenen Bereichen, in denen die Lichtabsorption als vollständig betrachtet werden kann.

Aus dem vorstehenden ergibt sich, daß die Ermittlung der Quantenaufnahme für eine Molekel des Endproduktes in einem beschränkten Umsatzbereich einen einigermaßen zufälligen Charakter hat. Einfach deutbare Ergebnisse erhält man nur, wenn entweder die Folgereaktionen praktisch unendlich rasch verlaufen oder wenn man die Quantenaufnahme während des ganzen Reaktionsverlaufes ermittelt. Die erstere Bedingung dürfte in jenen Fällen erfüllt gewesen sein, in denen einfache, leicht deutbare Quantenzahlen gefunden wurden.

VI. Die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Quadratwurzel aus der Lichtstärke und die Geschwindigkeitsgleichung der Bromwasserstoffbildung aus den Elementen.

Da die Annahme, die Konzentration in kleiner Menge vorhandener Zwischenprodukte könne als konstant betrachtet werden, selbst als Näherungsannahme nicht zulässig ist (Ab-

schnitt II), mußte versucht werden, die aus dieser Annahme gewonnenen zutreffenden Formeln in anderer Weise abzuleiten. Für die Dunkelreaktion der Bromwasserstoffbildung ist dies durch Skrabal geschehen; denn in diesem Fall stößt die Annahme eines vorgelagerten, sich sehr rasch einstellenden Gleichgewichtes $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$ auf kein Bedenken. Daß diese Auffassung nicht auf Lichtreaktionen übertragen werden kann, ist schon erwähnt worden. Aber es ist mir nicht gelungen, die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Quadratwurzel aus der Lichtintensität anders zu erklären, als durch die Annahme, daß eine Bedingung von der Form $[A']^2 = K[A]$ erfüllt sei. Wenn diese Annahme zutrifft, so ist für die Erklärung der Quadratwurzel aus der Lichtstärke nicht die Annahme von zwei instabilen Zwischenprodukten erforderlich. Es genügt, daß die Aktivierung monomolekular, die Inaktivierung bimolekular und die Folgereaktion hinsichtlich des instabilen Zwischenproduktes monomolekular ist. Natürlich kann aber die Annahme eines zweiten instabilen Zwischenproduktes für die Erklärung anderer Eigenschaften der Reaktionsgeschwindigkeit nötig sein.

Beim Reaktionsschema $A \rightleftharpoons 2A'$, $A' + X \rightarrow Y$ hat man

$$\frac{d[A']}{dt} = k_1[A] - k'_1[A']^2 - k_3[A'][X], \quad \frac{d[Y]}{dt} = k_3[A'][X]$$

wo k_1 bei photochemischen Reaktionen der Lichtstärke proportional ist. Mit

$$k_1[A] = k'_1[A']^2 \quad \text{wird}$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_3[X] \sqrt{\frac{k_1[A]}{k'_1}}$$

Hiedurch unterscheiden sich die auf Erfüllung einer Bedingung von der Form einer Gleichgewichtsbedingung gestützten Betrachtungen wesentlich von jenen, welche konstante Konzentrationen von Zwischenprodukten annehmen; die letzteren sind genötigt, zwei instabile Zwischenprodukte anzunehmen, um zum Quadratwurzelgesetz zu gelangen. Bei dem vorstehenden Reaktionsschema würde mit $d[A']/dt = 0$

$$\frac{d[Y]}{dt} = \frac{k_3^2[X]^2}{2k'_1} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{4k'_1k_1[A]}{k_3^2[X]^2}} \right]$$

Dieser Ausdruck geht nur dann in das Quadratwurzelgesetz über, wenn der Bruch unter der Wurzel so groß ist, daß daneben $+1$ und -1 vernachlässigt werden kann. Das erfordert großes k_1 und k'_1 sowie kleines k_3 , also starke Annäherung an ein wirkliches vorgelagertes Gleichgewicht. Nur dann wird

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_3[X] \sqrt{\frac{k_1[A]}{k'_1}}$$

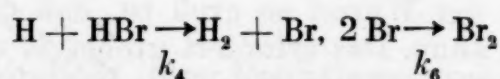
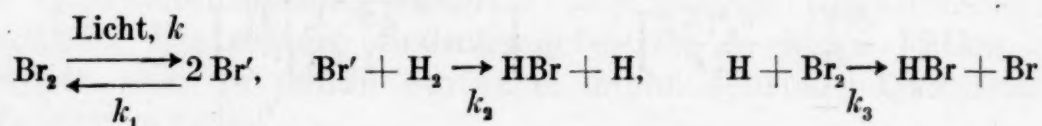
In dem allgemeinen Schema mit zwei unbeständigen Zwischenprodukten, auf welches sich die Gleichungen (1)–(6) dieser Abhandlung be-

ziehen, ist Gleichung (5) als erfüllt vorauszusetzen, um zum Quadratwurzelgesetz zu gelangen. Dann geht $d[C]/dt$ unmittelbar aus der Form (4 a) in (6) über. Um $d[D]$ umzuformen, braucht man den Wert von $[B']$. Dieser ergibt sich nicht mehr durch Nullsetzen der Gleichung (3). Man entnimmt aber dieser Gleichung

$$[B'] = \frac{k_2[A'][B] - d[B']/dt}{k_3[A]}$$

In dieser Gleichung darf $d[B']/dt$ neben $k_2[A'][B]$ vernachlässigt werden, wenn die Konzentration von $[B']$ immer sehr klein bleibt. Dann muß auch der Differentialquotient klein bleiben, während $k_2[A'][B]$, die Geschwindigkeit der Bildung des Endprodukts, erheblich größer sein muß. Hier findet also der von Herzfeld ausgesprochene und von Skrabal¹⁵ übernommene Gesichtspunkt Verwendung, daß die absolute Größe von $[B']$ eine Rolle spielt. Eine ähnliche Vernachlässigung hat Skrabal schon früher bei der Ableitung der Bodenstein-Lindschen Gleichung für die Bromwasserstoffbildung im Dunklen verwendet. Setzt man nun in den übrigbleibenden Ausdruck für $[B']$ den Wert von $[A']$ ein, so geht auch Gleichung (4 b) in (6) über. Bei dieser Ableitung wird weder $[A']$ noch $[B']$ als konstant vorausgesetzt.

Für die Bromwasserstoffbildung muß die Kettenreaktion mit zwei instabilen Zwischenprodukten wegen der Form des Nenners in der Geschwindigkeitsgleichung beibehalten werden. Für die Lichtreaktion kann jedoch das Herzfeld-Christiansen-Polanyische Schema vielleicht nicht unverändert übernommen werden. Bei diesem Schema müßte man, wie schon Bodenstein und Lütkemeyer¹⁶ hervorgehoben haben, annehmen, daß die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion $\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}$ gegen die der Lichtreaktion klein sei. Die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion müßte also sehr klein sein. Ob das mit den Erfahrungen über die Geschwindigkeit der Einstellung von Dissoziationsgleichgewichten vereinbar ist, ist nicht sicher; diese stellen sich auch bei Zimmertemperatur mit großer Geschwindigkeit ein (z. B. beim N_2O_4). Aus diesem Grund habe ich folgende Reaktionen in Betracht gezogen bei denen Br' *aktivierte Bromatome* bedeutet.



Die beiden ersten Reaktionen sind von den Dunkelreaktionen verschieden (daher auch k_2 verschieden von der Geschwindigkeitskonstante der als viel langsamer anzunehmenden und hier

¹⁵ Ann. Phys. IV, 84 (1927), 637.

¹⁶ Zeitschr. f. phys. Chem. 114 (1925), 220, Anm. I.

zu vernachlässigenden Dunkelreaktion $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}^{17}$, die anderen mit den Dunkelreaktionen identisch. Setzt man wieder

$$k I \propto [\text{Br}_2] = k_1 [\text{Br}]^2, \text{ ferner } I \propto [\text{Br}_2] = E, \text{ so hat man}$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{kE}{k_1}} [\text{H}_2] - [\text{H}] \{ k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}] \}$$

und daraus

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \sqrt{kE/k_1} - d[\text{H}]/dt}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}$$

Ist $[\text{H}]$ sehr klein, so kann ebenso wie früher $d[\text{H}]/dt$ neben der Reaktionsgeschwindigkeit der Br' -Molekeln vernachlässigt werden und man erhält

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} &= k_2 [\text{H}_2] \sqrt{kE/k_1} + \frac{k_2 [\text{H}_2] \sqrt{kE/k_1}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \{ k_3 [\text{Br}_2] - k_4 [\text{HBr}] \} = \\ &= \frac{2 k_2 [\text{H}_2] \sqrt{kE/k_1}}{1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}} \end{aligned}$$

Man kann also jene Gleichungen, welche man bisher mit der unzulässigen Annahme einer konstanten Konzentration der Zwischenprodukte abgeleitet hat, auch mit der Annahme einer Gleichung von der Form eines vorgelagerten Gleichgewichtes ableiten, und es kommt alles darauf an, ob dieser Ansatz zulässig ist. Das ist in der Tat der Fall. Es handelt sich um eine merkwürdige Eigenschaft der Reaktionen mit Gegen- und Folgewirkung, die auch dann auftreten kann, wenn die Folgewirkung nicht langsamer ist als die anderen Reaktionen. Da somit das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Stoffe, die durch eine Reaktion mit Gegenwirkung gebildet und verbraucht werden, wobei die Konzentrationen zu jenen Potenzen zu erheben sind, die in der Gleichgewichtsbedingung vorkommen, eine größere Bedeutung gewinnt, empfiehlt es sich, dafür einen Namen ein-

¹⁷ Wenn sich dies so verhält, so kann die Berechnung der Konzentration der Bromatome nicht nach Bodenstein und Lütkemeyer (Zeitschr. f. physik. Chem. 114 (1925), 229 durchgeführt werden. Ebenso würde dadurch die Ableitung von Berthoud (Photochimie, Seite 155) betroffen, derzufolge sich die Licht- und Dunkelwirkung bei der Bromwasserstoffbildung nicht einfach addieren. Eine solche Addition ist übrigens ganz allgemein nicht zu erwarten (W. 283). Nur die Form der Geschwindigkeitsgleichungen für die einzelnen Reaktionen ist davon unabhängig, ob auch andere Reaktionen stattfinden. Bei der Ableitung von Berthoud kommt aber eine Addition der Geschwindigkeitsgleichungen für die Licht- und Dunkelreaktion überhaupt nicht in Betracht. Denn die zu $d[\text{BrH}]/dt$ zusammengezogenen Geschwindigkeitsgleichungen stellen nur die weitere Umwandlung der Br_1 -Molekeln dar und sind von dem Weg unabhängig, auf dem diese Molekeln entstanden sind. Sie können daher auch nicht in zwei Gleichungen zerlegt werden, [die von der Licht- und der Dunkelreaktion stammen. Nur die Konzentrationen der Ausgangsstoffe dieser Gleichungen hängen von den vorhergehenden Reaktionen ab.

zuführen. Man kann dieses Verhältnis das Gegenreaktionsverhältnis oder abgekürzt **Gegenverhältnis** nennen und im Fall seiner ungefähren Konstanz von einem scheinbaren Gleichgewicht sprechen. Es wird sich zeigen, daß dieses Gegenverhältnis, auch wenn es ungefähr konstant ist, im allgemeinen einen anderen Zahlenwert hat als die Gleichgewichtskonstante.

VII. Das Verhältnis zwischen den Konzentrationen des Ausgangs- und Zwischenstoffes bei monomolekularen Reaktionen mit Gegen- und Folgewirkung¹⁸.

Wenn sämtliche Reaktionen monomolekular sind, erweist sich dieses Verhältnis in einem unerwartet großen Bereich von Werten der Geschwindigkeitskonstanten (abgesehen vom Anfang der Reaktion) als recht genau konstant. Am besten sieht man das wieder an Zahlenbeispielen. Was insbesondere die zusammengesetzten photochemischen Reaktionen betrifft, so können die Zahlenbeispiele des Abschnittes II darauf geprüft werden. Da in diesen die Anfangskonzentration gleich 1 gesetzt ist, handelt es sich um das Verhältnis $(1-u)/w$, welches im folgenden mit V bezeichnet wird. Ferner sind angegeben die Werte der Geschwindigkeitskonstanten K , k' N , aus einem aus dem folgenden ersichtlichen Grund die Verhältnisse $(K + k' + N)^2/4KN = T$, die Höchstwerte, welche die Konzentration des Zwischenproduktes erreichen kann (w_{max}), endlich unter G die Gleichgewichtskonstante des einleitenden Reaktionspaares.

Nr. 2.	$N=1$,	$k'=9$,	$K=0.1$,	$T=255$,	$w_{max}=0.098$,	$G=9$.
z	0.0004	0.0059	von 0.0089 bis 0.8621			
V	14.9	9.10	9.09			

¹⁸ Die hier geführten Nachweise, daß die Konzentration eines in kleiner Menge vorhandenen Zwischenstoffes nicht als konstant betrachtet werden darf (Abschnitt II) und daß häufig konstante Gegenverhältnisse auftreten (vorliegender Abschnitt) finden sich auch in einer Abhandlung von Skrabal. „Über die Arten der instabilen Zwischenprodukte in der chemischen Kinetik“, welche in den Monatsh. f. Chem. erscheinen wird und in viel umfassenderer Weise die möglichen Erscheinungen bei monomolekularen simultanen Dunkelreaktionen behandelt. Ich wurde auf diese Abhandlung durch einen kurzen Auszug (Wiener Ak. Anzeiger, Dezember 1928) aufmerksam und konnte bei Abschluß meines Manuskripts von ihr nähere Kenntnis nehmen, da ich Herrn Prof. Skrabal die Zusendung eines Bürstenabzugs verdanke. Soweit die beiden Abhandlungen dieselben Fragen behandeln, was nur in geringem Maß der Fall ist, deckt sich ihr Inhalt im wesentlichen. So ist z. B. meine Gleichung 9 identisch mit der Gleichung für t_m (unter 35) bei Skrabal. Kleine Verschiedenheiten erklären sich daraus, daß Skrabal überwiegend mit Näherungsformeln gearbeitet hat. So geht meine Gleichung 32 durch Vernachlässigungen in die Skrabalsche Gleichung 41 über. Ferner erscheint die Skrabalsche Ungleichung 36 als Instabilitätsbedingung für den Zwischenstoff, während die damit identische Bedingung $T \gg 1$ meiner Abhandlung als Bedingung dafür auftritt, daß das Gegenverhältnis ungefähr konstant ist. Diese Bedingung kann auch bei stabilen Zwischenstoffen erfüllt sein (Beispiele 3 und 4). Diese Beispiele befriedigen aber nicht eine andere Skrabalsche Form der Instabilitätsbedingung (Gleichung 113).

Nr. 4. $N=20$, $k'=9$, $K=0.1$, $T=106$, $w_{max}=0.679$, $G=0.45$

z 0.0046 0.0119 von 0.0643 bis 0.9990
 V 0.5362 0.4550 0.4515

Nr. 7. $N=10^{-8}$, $k'=K=1$, $T=10^8$, w_{max} äußerst klein, $G=10^8$
 von $z=0.049$ bis 0.993 $V=2.0 \times 10^8$

Nr. 8. $N=10^{-4}$, $k'=K=1$, $T=10^4$, $w_{max}=0.045$, $G=10^4$

z 0.042 0.047 von 0.0325 bis 0.993
 $10^{-4}V$ 2.32 2.04 2.00

Nr. 12. $N=10$, $k'=K=1$, $T=3.6$, $w_{max}=0.722$, $G=0.1$

z 0.0346 0.1339 0.3067 0.5579 0.8205
 V 0.685 0.200 0.116 0.110 0.109

Nr. 15. $N=1$, $k'=0.01$, $K=10$, $T=3.03$, $w_{max}=0.0666$, $G=0.01$

z 0.036 0.106 0.148 0.3264 von 0.5909 bis 0.99995
 V 15.2 10.8 10.0 9.106 9.005

Nr. 16. $N=3$, $k'=0.01$, $K=10$, $T=1.4$, $w_{max}=0.179$, $G=0.003$

z 0.0994 0.1670 0.2239 0.2739 0.4403 0.5773 0.6838 0.9287 0.9964
 V 4.64 3.74 3.34 3.10 2.66 2.49 2.41 2.33 2.27

Eine nach T geordnete Zusammenstellung aller im Abschnitt II angeführten Beispiele gibt die folgende Tabelle. Unter z sind jene Konzentrationen des Endproduktes angeführt, von denen ab V konstant ist, unter V diese konstanten Werte, unter w die Höchstwerte der Konzentration des Zwischenstoffes.

Nr.	T	z	w	N	k'	K	V	G
7	10^8	< 0.05	$\doteq 0$	10^{-8}	1	1	2×10^8	10^8
8	10^4	0.032	0.045	10^{-4}	1	1	2×10^4	10^4
5	903	0.001	0.0017	0.01	5	1	600	500
1	874	0.002	0.027	0.25	9	0.1	36.4	36
2	255	0.009	0.098	1	9	0.1	9.09	9
4	106	< 0.06	0.68	20	9	0.1	0.451	0.45
9	101	0.007	0.005	0.01	1	1	203	100
3	91	0.01	0.52	10	9	0.1	0.91	0.90
6	12.25	0.1	0.13	1	5	1	5.86	5
12	3.6	0.3	0.7	10	1	1	0.11	0.1
15	3.03	0.3	0.06	1	0.01	10	9.01	0.01
14	3.03	ink.	0.77	10	0.01	1	—	0.001
10	2.25	0.45	0.27	1	1	1	1.6	1
11	2.0	0.5	0.41	2	1	1	0.7	0.5
13	1.81	ink.	0.67	5	0.01	1	—	0.002
16	1.4	0.8?	0.18	3	0.01	10	2.3	0.003

Gute Konstanz des V schon von kleinen Umsätzen an zeigen Nr. 1—5 und 7—9. Bei Nr. 12 und 15 ist V erst bei Umsätzen von ungefähr 30% konstant, bei Nr. 13, 14 und 16 bis zum Schluß inkonstant. Da man aber für kinetische Zwecke Abweichungen von $\pm 5\%$ als erträglich bezeichnen kann, kann auch bei Nr. 16 Konstanz von 57% Umsatz an angenommen werden. Der Vergleich mit Abschnitt II zeigt, daß V sehr viel konstanter ist als die Konzentration des Zwischenproduktes. Die Konstanz von V

kann auch auftreten, wenn die Folgereaktion nicht langsam gegenüber den beiden anderen ist (Nr. 5, 7—9). Auch kleine Konzentration des Zwischenproduktes ist für das Auftreten eines konstanten V nicht erforderlich (Nr. 3, 4).

Daß eine so genaue Konstanz von V auftreten kann, hätte aus den Formeln nicht mit gleicher Sicherheit erschlossen werden können. Durch Einsetzen der Werte erhält man

$$V = \frac{k' \left[\frac{e^{\vartheta_1 t}}{\vartheta_1 + N} - \frac{e^{\vartheta_2 t}}{\vartheta_2 + N} \right]}{e^{\vartheta_1 t} - e^{\vartheta_2 t}} \quad (31)$$

Da die ϑ negativ und $|\vartheta_2| > |\vartheta_1|$ ist, kommt die Konstanz des V dadurch zustande, daß die Glieder mit $e^{\vartheta_2 t}$ bei nicht zu kleinem t vernachlässigt werden können. Dann wird

$$V = \frac{k'}{\vartheta_1 + N} \quad (32)$$

Diese Vernachlässigung ist möglich, wenn $|\vartheta_2| \gg |\vartheta_1|$ oder $T \gg 1$ ist. In der Tat zeigen die Beispiele, daß die Konstanz von V mit steigendem T besser wird. Für die Konstanz des V ist also kleines K oder N und großes k' (geringe Geschwindigkeit der Lichtreaktion oder der Folgereaktion, große Inaktivierungsgeschwindigkeit) günstig. Auch ein besonders kleines $\vartheta_1 + N$ (sehr kleines k') kann dem ersten Glied des Zählers von Gleichung 31 das Übergewicht verschaffen und dadurch die Konstanz von V befördern. Hiedurch erklärt sich, daß in Nr. 15 V schon bei $z = 0.10$ vom Endwert nur um 20% abweicht, während bei Nr. 12 V für $z = 0.13$ noch doppelt so groß ist als der Endwert. Aus dem Einfluß des Nenners $\vartheta_1 + N$ erklärt es sich auch, daß Nr. 14, welches sich von Nr. 15 nur durch die Vertauschung der Werte von K und N unterscheidet, ein viel inkonstanteres V gibt. Beide haben denselben Wert von ϑ_1 , aber Nr. 15 hat ein wesentlich kleineres N .

Für den Fall der Dunkelreaktion $A \xrightleftharpoons[k_3]{k_1} B, B \xrightarrow{k_2} C$

gelten genau dieselben Gleichungen wie für die photochemische Modellreaktion. Es ist nur N durch k_1 , k' durch k_3 , K durch k_2 zu ersetzen. Der Unterschied gegenüber der Lichtreaktion liegt nur darin, daß k_1 nur von der Natur der Reaktion und von der Temperatur, N dagegen auch von der Lichtstärke abhängt. Die früher gegebenen Beispiele sind also auch Beispiele für Dunkelreaktionen. Wenn sich daher eine Reaktion unter Annahme eines vorgelagerten Gleichgewichtes berechnen läßt, so muß doch ein solches nicht vorliegen; es kann sich auch um ein konstantes Gegenverhältnis handeln.

Hervorzuheben ist, daß ein praktisch konstantes Gegenverhältnis im allgemeinen von dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten (also der Gleichgewichtskonstante) verschieden ist (Gleichung 32). Der Unterschied verschwindet, wenn ϑ_1 genügend klein ist (Nr. 1—4). In anderen Fällen kann er groß sein (Nr. 7, 8).

Ganz besonders groß ist der Unterschied bei Nr. 15 und 16, die erst bei größerem Umsatz ungefähr konstantes V zeigen. Die enorme Abweichung bei Nr. 15 kommt daher, daß der Nenner in Gleichung 32 fast Null wird ($\vartheta_1 = -0.99889$, $\vartheta_1 + N = 0.0011095$, was $V = 9.01$ gibt.) Demgemäß wird auch bei der Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten aus Geschwindigkeitsmessungen nach Skrabal¹⁹ auf die Möglichkeit zu achten sein, daß die erhaltenen Zahlen nicht einem Gleichgewicht, sondern einem konstanten Gegenverhältnis entsprechen.

Um den Einfluß des ϑ_1 auf den Unterschied zwischen Gegenverhältnis und Gleichgewichtskonstante auf den Einfluß der Geschwindigkeitskonstanten zurückzuführen, kann man folgende Überlegung anstellen. Versteht man unter V jetzt den Endwert des Gegenverhältnisses, so hat man

$$\frac{V}{G} = \frac{N}{\vartheta_1 + N} \quad (33)$$

Die Bedingung dafür, daß dieses Verhältnis nahezu eins ist ($|\vartheta_1| \ll N$), erfordert großes k' , also eine Bedingung, welche für das Auftreten eines konstanten Gegenverhältnisses günstig ist. Dagegen weicht V/G von eins stark ab, wenn $|\vartheta_1|/N$ groß ist. Diese Bedingung erfordert großes K/N . Indes hat auch der Wert von k' einen beträchtlichen Einfluß. Ist N klein gegen K und k' , so ist

$$\frac{V}{G} = \frac{1}{1 - \frac{1}{K + k'}} \quad (34)$$

Dem entsprechen die Beispiele Nr. 7, 8 und 9 ($V/G \doteq 2$) sowie Nr. 5 ($V/G = 1.2$). Ist dagegen N und k' von ähnlicher Größe und K viel größer, so wird

$$V/G \doteq 3 K/2 k' \quad (35)$$

Diesem Wert nähert sich Nr. 15 an ($V/G = 900$, $3 K/2 k' = 1500$). Die letztere ist allerdings eine Bedingung, bei der wegen des kleinen k' ein konstantes V erst bei weiter vorgeschrittenem Umsatz auftritt.

VIII. Das Gegenverhältnis bei monomolekularen Reaktionen mit bimolekularer Gegen- und monomolekularer Folgereaktion.

Für die Erklärung der Geschwindigkeitsgleichung der photochemischen Bromwasserstoffbildung aus den Elementen sowie für die nicht selten auftretende Proportionalität der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion mit der Quadratwurzel aus der Lichtintensität braucht man bimolekulare Gegenreaktionen. Es mußte daher untersucht werden, ob auch in diesem Fall ein konstantes Gegenverhältnis auftreten kann. Da die Differenzialgleichungssysteme in diesem Fall nicht geschlossen integrierbar sind, mußten geeignete Zahlenbeispiele numerisch integriert werden.

¹⁹ Z. f. Elektrochem. 17 (1911), 665; Monatsh. f. Chem. 32 (1911), 831.

Es wurden die Reaktionen $M_1 \xrightleftharpoons[y, k_2]{x, k_1} 2 M_2, M_2 \xrightarrow{z, k_3} M_3$ gewählt. Die Reaktionsveränderlichen bedeuten hier Bruchteile der Anfangskonzentration. Die Konzentration des Ausgangsstoffes ist $A(1 - x + y) = A(1 - u)$, die des Zwischenproduktes $A(2u - z) = wA$. Man hat

$$du/dt = k_1(1 - u) - k_2 Aw^2, \quad dz/dt = k_3 w \quad (36)$$

$$\frac{du}{dz} = \frac{k_1(1 - u) - k_2 Aw^2}{k_3 w} \quad (37)$$

Das Verhältnis, welches konstant werden soll, ist

$$V = (1 - u)/w^2 \quad (38)$$

In den Nenner der Gleichung 38 könnte noch der Faktor A gesetzt werden: er ist weggelassen, weil er innerhalb eines Reaktionsablaufes konstant ist. Dann ist V mit $G = Ak_2/k_1$ zu vergleichen.

Gleichung 37 zeigt, daß es in diesem Fall auch auf die Anfangskonzentration ankommt. k_2 tritt aber nur in der Form des Produktes Ak_2 auf. Für $t = 0$ ist $u = w = z = 0$, für $t = \infty$ $u = 1$, $w = 0$, $z = 2$.

A. Gang der Rechnung.

Die Erfahrungen über die Art, wie die Rechnung am besten auszuführen ist, wurden an dem Beispiel mit $k_1 = k_3 = 1$, $Ak_2 = 20$ gesammelt. Zunächst wurden die Gleichungen 36 als Differenzgleichungen behandelt und die Δu und Δz addiert. Die Δt wurden zu Beginn sehr klein (0.001) genommen und beim Fortschreiten der Rechnung allmählich vergrößert. So kam man ziemlich weit; aber schließlich häuften sich die Fehler so, daß ein Oszillieren der w auftrat.

Daß w nicht oszillieren kann, ist für den Kinetiker ziemlich selbstverständlich. Es läßt sich aber auch beweisen. Wegen $dw/dz = 2 du/dz - 1$ hat w nur einen ausgezeichneten Wert, u. zw. bei $du/dz = 1/2$. Setzt man diesen Wert in Gleichung 37 ein, so erhält man

$$u = \frac{z}{2} + \frac{k_1 + k_3}{8 k_2 A} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8 A_1 k_2 A}{(k_1 + k_3)^2} (2 - z)} \right) \quad (39)$$

Diese Gleichung wurde in der Tat durch den Höchstwert von w , wie er sich durch Summierung der Differenzen ergab, befriedigt. Das beweist, daß bis dahin die Addition der Differenzen keinen erheblichen Fehler bewirkt hat. Das negative Zeichen der Wurzel kommt nicht in Betracht, weil bei negativer Wurzel u beim Höchstwert von w negativ werden würde. Somit hat die Konzentration des Zwischenproduktes nur ein Maximum und kann nicht oszillieren.

Die Rechnung nach Kutta, bei welcher die Intervalle größer genommen wurden, entsprechend dem Umstand, daß bei diesem Verfahren die Rechenarbeit für jedes Intervall mehr als viermal so groß ist als bei der einfachen Ausrechnung der Differenzen, lieferte kein besseres Ergebnis. Dann wurde versucht, die größeren u - und z -Werte von der anderen Seite ($t = \infty$) aus

$$\Delta w = \Delta u \left(2 - \frac{k_3 w}{k_1 (1 - u) - k_2 A w^2} \right)$$

zu erhalten. Für das erste Intervall ist $1 - u = \Delta u$, $w = \Delta w$. Die so entstehende Gleichung wurde nach w aufgelöst und dadurch die Anfangswerte des zweiten Intervalls gewonnen. Die Rechnung führte aber bald auf unbrauchbare Werte (negative w). Ferner wurde versucht, ob nicht die Annahme eines konstanten V zu brauchbaren Werten für den mittleren Bereich führen würde. Aus dieser Annahme folgt die Gleichung

$$\frac{du}{dz} = \frac{w}{k_3} (k_1 V - k_2 A)$$

deren Integration gibt

$$u = \frac{z}{2} + \frac{1}{4M} + C e^{2Mz}, \text{ wo } M = \frac{k_1 V - k_2 A}{k_3}$$

Die Integrationskonstante konnte allerdings nicht aus $t = 0$ oder $t = \infty$ bestimmt werden. Man konnte aber von einem durch Addition der Differenzen erhaltenen Wertsystem ausgehen, bei dem V schon ungefähr konstant war. Indes zeigte sich, daß das M der Formel für diese Rechnung nicht konstant genug ist, da u und insbesondere w gegen kleine Änderungen von M sehr empfindlich sind. Die Einführung einer geringen Veränderlichkeit des M , indem es als Potenzreihe nach z angesetzt wurde, führte auf nicht integrierbare Formen. Immerhin ließen diese erfolglosen Bemühungen gewisse Eigenschaften der auftretenden Funktionen erkennen, die schließlich die Gewinnung brauchbarer Werte durch Probieren und Näherungsrechnungen ermöglichten.

Einen Anhaltspunkt für die Ermittlung der Werte gibt zunächst der Umstand, daß man $u = f(z)$ zwischen zwei Grenzen einschließen kann. Erstens muß die Konzentration des Zwischenproduktes positiv sein. Daraus folgt

$$u > z/2 \quad (40 a)$$

Zweitens bildet der aus Gleichung 37 mit $du/dz = 0$ folgende u -Wert die obere Grenze; also

$$u < \frac{z}{2} + \frac{k_1}{8k_2 A} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{8k_2 A}{k_1} (2 - z)} \right] \quad (40 b)$$

Die so erhaltenen Grenzwerte nähern sich einander bei steigendem Umsatz; bei $Ak_2 \ll k_1$ liegen sie auch bei kleinen Umsätzen ziemlich nahe beieinander. Zeichnet man die größten und die kleinsten Werte, welche u annehmen kann, in ein u, z -Koordinatensystem, so erhält man einen Streifen, in dem die u -Werte jedenfalls liegen müssen. Legt man in diesen Streifen irgendeine

Kurve $u = f(z)$, deren du/dz zwischen den Richtungen der Grenzkurven liegen, so werden sich die du/dz dieser Kurven nicht stark unterscheiden können, gleichgültig, ob sie die vorgelegte Differentialgleichung befriedigen oder nicht. Das gilt insbesondere dann, wenn die beiden Grenzkurven nahe beieinander liegen, und kann oft mit Vorteil zur Gewinnung brauchbarer Näherungswerte benutzt werden. Hat man eine solche Reihe von u -Werten, die zu bestimmten z -Werten gehören, so werden dieser Reihe bestimmte Differentialquotienten du/dz entsprechen, die man nach der Formel für die Differentiation empirischer Funktionen berechnen kann. Diese Zahlenreihe wird aber die Gleichung 37 noch nicht befriedigen. Die nach Gleichung 37 berechneten du/dz , die im folgenden mit D bezeichnet werden, werden von den den u -Werten zukommenden Differentialquotienten, die im folgenden mit du/dz bezeichnet sind, abweichen. Es muß aber $du/dz = D$ werden.

Um zu einer Erfüllung dieser Bedingung zu gelangen, kann man in folgender Weise vorgehen. Man berechnet für äquidistante z die Grenzwerte des u . Dann bildet man Reihen von u -Werten, die innerhalb der möglichen Grenzen liegen. Eine dieser Reihen ist die Reihe der möglichen Höchstwerte. Insbesondere bei $k_1 \gg Ak_2$ liegen die richtigen Werte nahe der oberen Grenze. Andere Reihen kann man bekommen, indem man die Höchstwerte gesetzmäßig verkleinert, wobei man die Korrektur als Funktion von z einführt. Eine gesetzmäßige Änderung ist durchaus notwendig, weil sonst die Bildung der empirischen Differentialquotienten auf Schwierigkeiten stößt. Eine weitere Reihe kann man mit Hilfe der Gleichung 39 bilden. Der Grund hierfür wird in dem folgenden Unterabschnitt B dargelegt. Alle diese Reihen unterzieht man der Differentiation empirischer Funktionen und berechnet außerdem die D . Wenn die Abweichungen zwischen den du/dz und den D zweier Reihen nach entgegengesetzter Richtung gehen, kann man der weiteren Rechnung passend interpolierte du/dz -Werte zugrunde legen. Werden diese du/dz -Werte mit a bezeichnet, so liefert die Bedingung $D = du/dz$ neue u -Werte nach

$$u = \frac{z}{2} + \frac{2ak_3 + k_1}{8k_2A} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{8k_1k_2A}{(2ak_3 + k_1)^2} (2-z)} \right] \quad (41)$$

Für $a = \frac{1}{2}$ geht dieser Ausdruck in (39) über.

Auch extrapolierte a können in gleicher Weise verwendet werden. Da bei der Bildung der empirischen Differentialquotienten für die Endglieder keine Werte erhalten werden, hat man die Reihen immer wieder durch Extrapolation nach u oder du/dz zu ergänzen. Wenn man endlich auf diese Weise oder gegebenenfalls durch weitere gesetzmäßige Abänderung der u -Reihen Werte erhalten hat, bei denen der Unterschied zwischen den D und den du/dz nicht mehr allzu groß ist, kann man neue u -Werte gewinnen, indem man zwischen zwei u -Reihen nach der regula falsi

derart interpoliert, daß die Differenz $D - du/dz$ Null wird. Diesen Vorgang wiederholt man so oft als nötig.

Daß der Ausdruck in Gleichung 40 b wirklich eine obere Grenze für u bildet, ergibt sich daraus, daß größere u -Werte den Zähler in 37 und damit auch du/dz negativ machen. Das Minuszeichen der Wurzel ist ausgeschlossen, weil dann $u < z/2$ würde.

Zur Erläuterung der im vorstehenden dargelegten Verhältnisse gebe ich ein Zahlenbeispiel, welches sich auf $k_1 = k_3 = 1$, $k_2 A = 20$ bezieht. Daß die Grenzen der u -Werte in günstigen Fällen nahe beieinander liegen, zeigt folgende Tabelle.

z	0.3	0.9	1.5	1.7	1.9
u Höchstwert	0.247	0.527	0.80	0.888	0.970
u Mindestwert	0.15	0.45	0.75	0.85	0.95

Die folgenden Zahlen zeigen, daß kleine Änderungen der u , welche den wirklichen, nach der Regel der Differenziation empirischer Funktionen gewonnenen Differentialquotienten der u -Reihe nur wenig beeinflussen, das D (die rechte Seite der Gleichung 37) sehr wesentlich ändern. Die erste Reihe wurde unter Annahme eines konstanten V mit $M = 2.55$ berechnet. Da sie nicht stimmte, wurde daraus eine zweite Reihe nach

$$u_{\text{neu}} = u_{\text{alt}} - 0.0055 (z - 0.1) \text{ gebildet.}$$

z	0.3	0.5	0.9	1.3	1.5	1.7
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

I. Reihe.

u	0.2417	0.3358	0.5227	0.7070	0.7974	0.8856
du/dz	0.471	0.470	0.465	0.456	0.448	0.428
D	0.467	0.438	0.371	0.291	0.242	0.181

II. Reihe.

u	0.2406	0.3336	0.5183	0.7003	0.7896	0.8767
du/dz	0.466	0.464	0.459	0.450	0.443	0.423
D	0.569	0.643	0.794	0.965	1.071	1.238

Solche Reihen sind schon geeignet, um neue du/dz durch Interpolation zu gewinnen und dann nach Gleichung 41 zu rechnen.

B. Bedingungen für die Konstanz des Gegenverhältnisses.

Soll V in einem größeren Bereich ungefähr konstant sein, so muß dV/dz in diesem Bereich nahezu Null sein. Nun ist

$$\frac{dV}{dz} = \frac{1}{w^3} \left\{ 2(1-u) - \frac{du}{dz} [w + 4(1-u)] \right\} \tag{42}$$

Damit dV/dz ungefähr Null wird, muß entweder der Klammerausdruck nicht groß und w groß sein oder es muß der Klammerausdruck nahezu Null werden. Die erstere Bedingung ist er-

füllt, wenn k_1 gegen $k_2 A$ und k_3 groß ist. Dann ist die Konzentration des Zwischenproduktes groß. Ferner tritt eine erhebliche Bildung des Endproduktes erst ein, wenn u groß geworden ist. Dann sind $1-u$ und du/dz klein, so daß auch der Klammerausdruck nicht allzu große Werte erreicht. Das Zahlenbeispiel Nr. 17 zeigt, daß V unter diesen Umständen recht gut konstant ist. Die zweite Möglichkeit (Klammerausdruck nahezu Null) erfordert

$$\frac{du}{dz} = \frac{2(1-u)}{w+4(1-u)}$$

Soll dies näherungsweise in einem größeren Bereich gelten, so muß du/dz näherungsweise von u und w unabhängig sein. Denn das Verhältnis $(1-u)/w = Vw$ kann nicht konstant sein, wenn V konstant ist. Die Unabhängigkeit des du/dz von u und w erfordert aber, daß w neben $4(1-u)$ vernachlässigt werden kann. Dann ist

$$du/dz \doteq 1/2 \quad (43)$$

Diese Bedingung muß mit der genau zu erfüllenden Gleichung 37 verträglich sein. Damit V entsprechend der zweiten Möglichkeit ungefähr konstant ist, muß also eine Funktion $u=f(z)$ existieren, deren wirklicher Differentialquotient mit der rechten Seite von Gleichung 37 genau übereinstimmt und in einem größeren Bereich ungefähr den Wert $\frac{1}{2}$ hat. Darum sind u -Werte, die nach Gleichung 39 berechnet werden, oft als Näherungswerte brauchbar.

Diese u -Werte, die hier mit u_c bezeichnet werden, fallen immer in die möglichen Grenzen von u (Gleichung 40 a und b). Daß die Bedingung 40 a erfüllt ist, ist unmittelbar ersichtlich. Setzt man ferner in 40 b statt des Ungleichheitszeichens das Gleichheitszeichen und bezeichnet man die so erhaltenen u -Werte mit u_{max} , so ist

$$8k_2 A (u_{max} - u_c) = k_3 + \sqrt{k_1^2 + 8k_1 k_2 A (2-z)} - \sqrt{(k_1 + k_3)^2 + 8k_1 k_2 A (2-z)}$$

Soll dieser Ausdruck positiv sein, so muß $k_3^2 + 2k_3 \sqrt{k_1^2 + 8k_1 k_2 A (2-z)} + k_1^2 > (k_1 + k_3)^2$ oder $2k_3 \sqrt{k_1^2 + 8k_1 k_2 A (2-z)} > 2k_1 k_3$ sein. Das trifft immer zu.

Aus Gleichung 39 folgt der Differentialquotient

$$\frac{du_c}{dz} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2 \sqrt{(1 + \frac{k_3}{k_1})^2 + 8 \frac{k_2 A}{k_1} (2-z)}} \quad (44)$$

Dieser Differentialquotient hat im allgemeinen nicht den Wert $\frac{1}{2}$. Denn Gleichung 39 wurde abgeleitet, indem man in 37 den diese Gleichung nicht befriedigenden Wert $du/dz = \frac{1}{2}$ einsetzte. Die so erhaltenen u -Werte können daher ebenfalls die Gleichung 37 nicht befriedigen.

Gleichung 44 könnte zu dem Schluß führen, daß ein ungefähr konstantes V infolge Kleinheit des Klammerausdruckes in (42) dann auftritt, wenn entweder k_3 oder $k_2 A$ gegen k_1 groß ist. Dieser Schluß ist nur zum Teil richtig. Großes k_3 bewirkt kleines w ; wie die Zahlenbeispiele Nr. 22 und 23 zeigen, überwiegt dann der Einfluß von w^{-3} so stark, daß gerade in diesem Fall von einer Konstanz des V nicht die Rede sein kann.

Dagegen tritt ungefähre Konstanz von V auf, wenn $k_2 A$ groß ist. Daß dies auch dann eintritt, wenn es nur gegen k_3 , aber nicht gegen k_1 groß ist (Beispiel Nr. 18), ist nicht aus Gleichung 45 zu erklären. Hier spielt die Größe des w -Wertes mit; doch lassen sich aus den Formeln kaum alle Einzelfälle übersehen. In der Hauptsache kann man wohl sagen, daß ein konstantes V auftritt, wenn die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion mindestens gegenüber einer der Geschwindigkeitskonstanten der einleitenden Reaktion oder ihrer Gegenreaktion klein ist. Konstante V infolge hoher Werte von $k_2 A$ sind darum von Interesse, weil hier ein Einfluß der Anfangskonzentration auftritt. V kann bei großer Anfangskonzentration ungefähr konstant, bei kleinerer inkonstant sein.

C. Zahlenbeispiele.

Nr. 17. $k_1 = 24$, $k_2 A = k_3 = 1$, $G = 0.0417$

z	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3
u	0.87763	0.89970	0.91985	0.93809	0.95440	0.96855	0.98036
w	1.65526	1.49939	1.33970	1.17618	1.00880	0.83710	0.66072
D	0.1190	0.1062	0.0961	0.0870	0.0760	0.0645	0.0527
du/dz	—	0.1056	0.0960	0.0865	0.0763	0.0651	0.0528
V	0.0447	0.0446	0.0447	0.0448	0.0448	0.0449	0.0450

z	1.5	1.7	1.9
u	0.98961	0.99614	0.99955
w	0.47922	0.29228	0.09910
D	0.0410	0.0248	0.0098
du/dz	0.0397	0.0248	—
V	0.0452	0.0452	0.0458

Wie man sieht, ist hier und auch bei der Mehrzahl der folgenden Beispiele die schlecht konvergierende Näherungsrechnung nicht bis zur völligen Übereinstimmung von D und du/dz getrieben worden. Die noch erforderlichen Änderungen, welche höchstens eine Einheit der vierten Dezimale von u ausmachen würden, können die Werte von V nicht erheblich beeinflussen. du/dz ist in diesem Beispiel stark veränderlich und von $\frac{1}{2}$ weit entfernt. Dies hängt damit zusammen, daß die möglichen Grenzwerte von u (Gleichung 40 a und b) bei mäßigen Umsätzen weit auseinanderliegen (z. B. bei $z = 1.1$, 0.9706 und 0.55).

Nr. 18. $k_1 = 19$, $k_2 A = 20$, $k_3 = 1$, $G = 1.053$

z	0.1	0.5	0.9	1.3	1.7
u	0.41739	0.56656	0.70876	0.84117	0.95280
w	0.73478	0.63313	0.51752	0.38234	0.20561
D	0.3695	0.3640	0.3422	0.3038	0.2491
du/dz	—	0.3642	0.3433	0.3051	—
V	1.079	1.081	1.087	1.084	1.116

Wegen der großen z -Intervalle ist die Ermittlung der empirischen du/dz und dadurch auch die ganze Rechnung weniger genau. Daher ist auch der Gang der V etwas unregelmäßig.

Nr. 19. $k_1 = k_3 = 1$, $k_2 A = 100$, $G = 100$

z	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
u	0.096328	0.193698	0.290908	0.387924	0.484704	0.581178
w	0.092656	0.087396	0.081816	0.075848	0.069408	0.062356
D	0.4875	0.4863	0.4852	0.4848	0.4834	0.4810
du/dz	—	0.4864	0.4856	0.4845	0.4832	0.4815
V	105.3	105.6	105.9	106.4	107.0	107.7

z	1.3	1.5	1.7	1.9
u	0.677235	0.772685	0.867094	0.959034
w	0.054470	0.045370	0.034188	0.018069
D	0.4784	0.4730	0.4689	0.4604
du/dz	0.4791	0.4754	0.4659	—
V	108.8	110.4	113.7	125.5

Nr. 20. $k_1 = k_3 = 1$, $k_2 A = 20$, $G = 20$

1. Rechnung mit Differenzquotienten (Auswahl).

t	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.25	0.30
x	0.004990	0.009955	0.04888	0.09584	0.18643	0.23098	0.27515
y	0.0.239	0.0.225	0.00257	0.01664	0.07730	0.11449	0.15366
u	0.004988	0.009933	0.04632	0.07920	0.10914	0.11649	0.12150
z	0.0.1996	0.0.8944	0.002202	0.008066	0.02542	0.03507	0.04496
w	0.009955	0.01978	0.09043	0.1503	0.1929	0.1979	0.1980
V	10039	2532	369	40.7	23.95	22.56	22.40

t	0.35	0.7
x	0.31908	0.6205
y	0.19287	0.4619
u	0.12621	0.1586
z	0.05486	0.1235
w	0.1975	0.1937
V	22.39	22.43

t	1.0	1.6	2.0	2.4	3.0
x	0.8702	1.3480	1.6490	1.9363	2.3425
y	0.6844	1.1091	1.3757	1.6296	1.9877
u	0.1858	0.2389	0.2732	0.3067	0.3548
z	0.1813	0.2942	0.3672	0.4384	0.5421
w	0.1903	0.1837	0.1793	0.1749	0.1674
V	22.47	22.56	22.61	22.66	(23.02)

Die Zahlen für $t = 3.0$ sind merklich ungenau, wie der Vergleich des V mit den Werten der folgenden Rechnung zeigt. Dabei sind aber die Fehler in u und w kleiner als 0.001.

2. Rechnung nach den anderen Näherungsverfahren.

z	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
u	0.14751	0.24166	0.33548	0.42887	0.52175
w	0.19502	0.18333	0.17095	0.15774	0.14350
D	0.4710	0.4699	0.4681	0.4658	0.4629
du/dz	—	0.4699	0.4681	0.4658	0.4629
V	22.42	22.56	22.74	22.95	23.23

z	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9
u	0.61396	0.70528	0.79531	0.88323	0.96619
w	0.12793	0.11057	0.09062	0.06647	0.03238
D	0.4591	0.4540	0.4464	0.4273	0.3968
du/dz	0.4591	0.4540	0.4464	0.4272	—
V	23.59	24.11	24.93	26.43	32.26

Nr. 21. $k_1 = k_2 A = k_3 = 1$, $G = 1$.

z	0.1	0.5	0.9	1.3	1.7
u	0.3656	0.5174	0.6650	0.8051	0.9302
w	0.6313	0.5349	0.4301	0.3102	0.1605
D	0.374	0.367	0.349	0.318	0.274
du/dz	—	0.374	0.360	0.331	—
V	1.59	1.69	1.81	2.02	2.71

Nr. 22. $k_1 = k_2 A = 1$, $k_3 = 9$, $G = 1$.

z	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
u	0.15000	0.23995	0.32979	0.41953	0.50915
w	0.20000	0.17991	0.15959	0.13905	0.11831
D	0.4500	0.4494	0.4489	0.4484	0.4478
du/dz	—	0.4495	0.4489	0.4484	0.4479
V	21.3	23.5	26.3	30.0	35.1

z	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9
u	0.59867	0.68807	0.77736	0.86652	0.95555
w	0.09734	0.07615	0.05472	0.03304	0.01110
D	0.4473	0.4467	0.4460	0.4452	0.4437
du/dz	0.4473	0.4467	0.4461	0.4455	—
V	42.4	53.8	74.4	122	361

Nr. 23. $k_1 = k_2 A = 1$, $k_3 = 49$, $G = 1$.

z	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
u	0.06935	0.16732	0.26528	0.36325	0.46121
w	0.03870	0.03463	0.03056	0.02649	0.02242
D	0.4900	0.4900	0.4900	0.4900	0.4900
du/dz	—	0.4898	0.4898	0.4898	0.4898
V	621	694	787	907	1072

z	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9
u	0.55917	0.65714	0.75510	0.85306	0.95102
w	0.01834	0.01427	0.01020	0.00612	0.00204
D	0.4900	0.4900	0.4900	0.4899	0.4901
du/dz	0.4898	0.4898	0.4898	0.4898	—
V	1310	1683	2356	3924	11780

Die Werte von D sind gegen kleine Änderungen von u sehr empfindlich, die Werte von V viel weniger. Beispielsweise gibt bei Nr. 18 für $z = 0.1$ die Änderung von u auf 0.41729 $D = 0.380$, $V = 1.080$. Hieraus sieht man, daß auch die ungenauesten der hier mitgeteilten Rechnungen noch genau genug sind, um ein Urteil über die Konstanz von V zu gestatten.

Ferner sei bemerkt, daß Konstantenwerte wie $k_2A = 20$ keineswegs außerordentlich hohe Rückverwandlungsgeschwindigkeiten bedeuten, da sie in der Geschwindigkeitsgleichung mit dem Quadrat von w multipliziert sind, welches gerade bei großem k_2A klein ist. Bei Nr. 20 z. B. liegt das Maximum von w bei ungefähr 0.2. In diesem Zeitpunkt ist die Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes 0.2, die der Rückverwandlung in den Ausgangsstoff, ausgedrückt durch die Konzentration des Zwischenproduktes, $(2dy/dz)$ 1.6, also nur achtmal so groß. Beim halben Umsatz ist die Umwandlungsgeschwindigkeit in das Endprodukt nur noch 0.135, die Rückverwandlungsgeschwindigkeit 0.72, also 5.4mal so groß. Bei 95% Umsatz geht dieses Verhältnis auf 1.3 zurück. Selbst bei Nr. 19 ist bei $z = 0.9$ die Geschwindigkeit der Rückverwandlung (0.96) nur 14mal so groß als die Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes (0.069), bei $z = 1.7$ nur noch siebenmal so groß. Weitere Vergrößerung von k_2A würde die Konstanz der V verbessern.

Die Konstanz des V ist bei bimolekularer Gegenreaktion unvollkommener als bei monomolekularer, hauptsächlich darum, weil V im ersteren Falle bei weit vorgeschrittenem Umsatz wieder stark ansteigt²⁰, was bei monomolekularer Gegenreaktion nicht der Fall ist. Wegen der Form der Gleichung 38 ist es nicht unwahrscheinlich, daß der Grenzwert von V für $t = \infty$ (ebenso wie der für $t = 0$) unendlich ist.

Für kinetische Zwecke wird man das Gegenverhältnis als konstant betrachten dürfen, wenn die Abweichungen $\pm 5\%$ nicht überschreiten. In der folgenden Zusammenstellung finden sich die Geschwindigkeitskonstanten, die Gleichgewichtskonstante des vorgelagerten Reaktionspaares (G), der Mittelwert von V für den Bereich, in dem es als konstant betrachtet werden kann, das Verhältnis der Konzentrationen des Zwischenproduktes bei $z = 0.1$ und $z = 1.5$ (R), der z -Bereich, in dem V auf $\pm 5\%$ konstant ist (z_1), der z -Bereich, in dem das Verhältnis auf $\pm 1\%$ konstant ist (z_2), ferner die Konzentration des Zwischenproduktes bei $z = 0.1$ (w).

Nr.	k_1	k_2A	k_3	G	V	R	z_1	z_2	w
17	24	1	1	0.042	0.045	3.45	0.1—1.9	0.1—1.85	1.66
18	19	20	1	1.053	1.10	2.5	0.1—>1.7	0.1—1.6	0.73
19	1	100	1	100	110.6	2.04	0.1—1.7	0.1—1.0	0.093
20	1	20	1	20	23.54	2.2	0.1—1.4	0.1—0.7	0.20
21	1	1	1	1	1.67	2.6	0.1—0.7	—	0.63
22	1	1	9	1	22.4	3.7	0.1—0.3	—	0.20
23	1	1	49	1	652	3.8	0.1—0.27	—	0.04

Man sieht, daß das Gegenverhältnis V in den vier ersten Beispielen innerhalb des größten Teiles des Reaktionsablaufes

²⁰ Dieser Anstieg des V könnte auch die Beobachtung von Bodenstein und Lütkemeyer (Z. physik. Chem. 124 [1925], 225) erklären, daß ihre Konstante k gegen Schluß der Reaktion absinkt.

ausreichend, bei Nr. 17 und 18 sogar sehr gut konstant ist. Nur bei Nr. 18 hat man annähernd ein vorgelagertes Gleichgewicht. In den übrigen Fällen ist dagegen k_3 von derselben Größenordnung wie eine der beiden anderen Geschwindigkeitskonstanten. Die R zeigen, daß von einer Konstanz der Konzentration des Zwischenproduktes in keinem Fall die Rede sein kann. Die Konstanz des V ist nicht an kleine Konzentrationen des Zwischenproduktes gebunden; im Gegenteil tritt die beste Konstanz gerade dann ein, wenn die Konzentration des Zwischenproduktes sehr hoch ist. Sie kann aber auch bei kleiner Konzentration des Zwischenproduktes eintreten (Nr. 19). Andererseits kann die Konstanz bei kleinem w fehlen (Nr. 23). Der ungefähr konstante Wert von V unterscheidet sich von der Gleichgewichtskonstante.

Die Beispiele 19–21 können als Belege für den Einfluß der Anfangskonzentration betrachtet werden, indem man in ihnen z. B. $k_2 = 20$ setzt, wodurch A 5, 1 und 0.05 wird. Wie man sieht, ist die Konstanz von V bei höheren Anfangskonzentrationen besser. Bei Konstanz des V infolge hoher w -Werte ($k_1 \gg k_2 A = k_3$) wird es umgekehrt sein.

Zusammenfassung.

I. Die Geschwindigkeitsgleichungen der Bromwasserstoffbildung aus den Elementen sowie die photochemischen Geschwindigkeitsgleichungen, in denen die Quadratwurzel aus der Lichtintensität auftritt, lassen sich nicht, wie dies bisher getan wurde, durch die Annahme ableiten, daß die Konzentration in kleiner Menge vorhandener Zwischenprodukte als konstant betrachtet werden könne. Die Skrabalsche Ableitung der Bromwasserstoffbildung im Dunklen auf Grund eines vorgelagerten Gleichgewichtes kann auf Lichtreaktionen wegen der geringen Geschwindigkeit der einleitenden Reaktion nicht immer übertragen werden. Dagegen kann die Erscheinung, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes von der Quadratwurzel der Lichtstärke abhängt, erklärt werden, wenn trotz Fehlens eines vorgelagerten Gleichgewichtes die Reaktionen sich so verhalten, *als ob* ein Gleichgewicht vorgelagert wäre, d. h. wenn jenes Verhältnis der Konzentrationen, welches in der Gleichgewichtsbedingung auftritt, annähernd konstant ist, obwohl die Geschwindigkeit der Folgereaktion nicht sehr klein ist gegenüber den Geschwindigkeiten der einleitenden Reaktion und ihrer Gegenreaktion. Für diese Erklärung des Quadratwurzelgesetzes ist abweichend von den bisherigen Erklärungen ein instabiles Zwischenprodukt ausreichend; die Annahme eines zweiten kann allerdings aus anderen Gründen erforderlich sein. Es wird gezeigt, daß diese Voraussetzung in der Tat bei geeigneten Werten der Geschwindigkeitskonstanten sowohl bei Dunkel- als bei Lichtreaktionen innerhalb eines weiten Umsatzbereiches erfüllt wird, u. zw. nicht bloß

bei monomolekularer Gegenreaktion, sondern auch in dem für das Quadratwurzelgesetz allein in Betracht kommenden Fall der bimolekularen Gegenreaktion.

II. Aus der klassischen Kinetik lassen sich ohne weitere Hilfsannahmen folgende Erscheinungen ableiten: 1. Die Erscheinung, daß die Potenz, mit der die Lichtstärke in der Geschwindigkeitsgleichung für die Bildung des Endproduktes auftritt, mit steigender Lichtintensität abnimmt, so daß diese Geschwindigkeit bei genügend großer Lichtstärke von dieser unabhängig wird. Daraus folgt auch, daß der bei gleichen Werten des Produktes aus Lichtintensität und Zeit eintretende Umsatz von der Lichtintensität abhängt. Falls aber nur der Ausgangsstoff absorbiert, kann man sagen, daß die gesamte Lichtabsorption vom Beginn der Reaktion bis zum völligen Aufbrauch des Ausgangsstoffes von der Lichtintensität mindestens in vielen Fällen unabhängig ist. 2. Die Veränderlichkeit der auf eine Molekel des Endproduktes entfallenden Quantenzahl in endlichen Zeiten mit der Lichtintensität.

Ferner läßt die Kinetik vorhersehen, daß diese Quantenzahl eine Abhängigkeit von der Zeit zeigen kann, und daß daher die aus einem beschränkten Umsatzbereich erhaltenen Quantenzahlen nicht immer in einem einfachen Zusammenhang mit der Art der Reaktionen stehen. Ein einfacher Zusammenhang liegt vor, wenn nur die einleitende Reaktion und ihre Gegenreaktion zeitbestimmend sind. Bei schwacher Lichtabsorption ist die Quantenzahl im größten Teil des Umsatzbereiches praktisch konstant.

Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XV. Mitteilung)

Die quantitative Analyse des Galliums (II. Teil)

Von

Ludwig Moser und Alfred Brukl

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1929)

Im I. Teil (XI. Mitteilung, Monatsh. f. Ch. 50 [1928], 657) berichteten wir, daß die Fällung des Ga(III) ions durch Ammoniak wie jene als basisches Ga(III) azetat nicht vollständig ist, und wir zeigten, daß für die Bestimmung kleiner und kleinster Galliummengen ihre Fällbarkeit aus essigsaurer Lösung durch Tannin als schwerlösliche Gallium-Tanninadsorptionsverbindung sich nicht nur für die quantitative Bestimmung dieses Metalles vorzüglich eigne, sondern daß man auf diesem Wege auch seine vollständige Trennung von seinem fast ständigen Begleitelemente, dem Zink, desgleichen auch vom Mangan, Nickel und Kobalt mit gutem Erfolge bewirken könne. Da auch Cadmium, Beryllium und Thallium bei Gegenwart von Essigsäure durch Tannin nicht gefällt werden, so kann man das Gallium auch von ihnen auf diesem Wege vollkommen scheiden.

Weit größere Schwierigkeiten dagegen bietet die ebenso wichtige Trennung des Galliums von den Sesquioxiden und besonders jene von Fe(III) und Al , die ja durch Tannin in essigsaurer Lösung ebenfalls quantitativ gefällt werden, und die ihm überdies im Hinblick auf ihre Basizität besonders nahestehen.

Es wurde schon im I. Teil betont, daß das Schrifttum über die quantitative Analyse des Galliums, von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen, heute veraltet ist; meist ist es in den zahlreichen Abhandlungen von Lecoq de Boisbaudran¹, dem Entdecker dieses Elementes, enthalten, und es handelt sich dann nur um solche Methoden, die den heutigen strengen Anforderungen der Analyse nicht mehr entsprechen. Bis vor wenigen Jahren bestand für die Trennung des Galliums von Fe(II) , Al und Cr(III) nur die Möglichkeit, das Gallium aus salzsaurer Lösung mit $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ als schwerlösliches $\text{Ga}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ niederzuschlagen, während unter diesen Bedingungen die anderen Ionen in Lösung bleiben sollen. Andererseits scheint sich Lecoq bewußt gewesen zu sein, daß die Fällung des Galliums als basisches Azetat doch

¹ Lecoq de Boisbaudran, XI. Mitt. S. 257.

nicht vollkommen ist, denn er schlug vor, gleichzeitig aufgeschlämmtes As_2S_3 zuzusetzen, wodurch zufolge Adsorption zweifellos eine vollständigere Abscheidung des Galliums erfolgen mußte. Diese Methode gibt er sogar für die Trennung von Aluminium an, was natürlich nicht richtig sein kann, da dieses, wenn auch unvollständig, so doch zum größeren Teil mitfallen wird, um so mehr, wenn gleichzeitig As_2S_3 vorhanden ist, das dann eine ähnliche Wirkung wie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hat, bei dessen Anwesenheit wenig Aluminium nach der basischen Azetatmethode auch vollständig mitfällt. Dagegen mag eine annähernde Trennung von $\text{Cr}(\text{III})$ -Ion möglich sein, da dieses in essigsaurer Lösung lösliche Komplexsalze bildet.

Diese Unvollkommenheit und teilweise Unrichtigkeit der von Lecoq angewendeten Trennungsmethoden bewog erst in letzter Zeit Dennis und Allington-Bridgman² nach besseren derartigen Methoden Umschau zu halten. Sie fanden, daß Gallium(III)chlorid, ähnlich dem Eisen(III)chlorid in mit HCl gesättigtem Äther löslich ist, während sich Aluminiumchlorid im Niederschlag befindet. Ernest H. Swift³ beschreibt verschiedene Einzelheiten dieser Trennung und baut sie zu einem Ausschüttelungsverfahren aus. Dagegen geben Jacob Papish und L. E. Hoag⁴ der alten Kaliumeisen(II)cyanidmethode wieder den Vorzug, und auch unsere, von den genannten Forschern vollständig unabhängig durchgeführten Versuche zeigten, daß es trotz oftmaligem Ausschütteln des GaCl_3 nicht möglich ist, dieses quantitativ in die Salzsäure-Ätherlösung zu bringen, da es in dieser doch nicht genügend löslich zu sein scheint.

Man sieht also, daß diese Vorschläge keinen Fortschritt auf dem Wege zur Trennung des Galliums vom Aluminium bedeuten und daß die quantitative Trennung des Gallium vom Eisen, Chrom oder anderen leicht hydrolysierbaren Metallen überhaupt nicht berührt wurde und alle diese Fragen noch der Lösung harren.

1. Versuche zur Trennung des Galliums von 3- und 4wertigen Metallen.

Nach unseren Erfahrungen kann man sagen, daß $\text{Ga}(\text{III})$ ion stärker saure Eigenschaften als Al^{+++} -Ion und weniger saure als $\text{Ti}(\text{IV})$ -Ion hat. Leider fehlt es noch an einer genauen Bestimmung von p_H , bei dem $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ausfällt, so daß man hier nur auf die durch die analytische Praxis gewonnenen Kenntnisse angewiesen ist. Für eine Trennung des Galliums von anderen schwachen Ionen konnte die fraktionierte Hydrolyse in Betracht kommen, die wir in ähnlichen Fällen bereits sehr oft mit Erfolg

² L. M. Dennis und J. Allington Bridgman, Journ. Am. Chem. Soc. 40 (1918), 1531.

³ E. H. Swift, Journ. Am. Chem. Soc. 46 (1924), 2375.

⁴ J. Papish und L. E. Hoag, Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1928), 2118.

heranzogen⁵, wobei das leichter hydrolysierbare Metallion ausfallen muß. Von den zu diesem Zwecke tauglichen Halogenid-Halogenatsystemen mit mittlerer Neutralisationswirkung schien uns Bromid-Bromat bei Gegenwart von Sulfation mit einer erreichbaren Endazidität von 0.02 deshalb sehr geeignet, weil bei seiner Anwendung zur Trennung von Titan und Aluminium nur $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ ausfällt, während Aluminium in Lösung bleibt. Tatsächlich zeigte es sich, daß man so Gallium(III)ion vollständig niederschlagen könne, war aber Aluminium vorhanden, so fiel dieses in verschiedenen Mengen mit, ein Fehler, der auch bei wiederholter Fällung nicht gutzumachen war. Ähnliche Erfahrungen machten wir mit Tannin, das in essigsaurer Lösung beide Metalle fällt. Wir wollten nun durch passende Änderung der Azidität, wobei wir zahlreiche mittelstarke Säuren (Ameisensäure, Monochloressigsäure usw.) anwendeten, erreichen, daß nur das Gallium ausfalle; gelang dies für das Gallium allein, so zeigte sich bei Anwesenheit von Aluminium, daß auch dieses wieder mitgerissen wurde. Das von Berg⁶ in die Analyse eingeführte o-Oxychinolin liefert mit Gallium in essigsaurer Lösung ähnlich wie Aluminium oder Zink einen schwach grüngelb gefärbten Niederschlag, der sich auch als Wägungsform für Gallium eignet. Auch hier wollten wir durch Wechsel der Säure Unterschiede in der Fällbarkeit beider Metalle durch Oxychinolin entdecken, ohne daß uns ein Erfolg beschieden gewesen wäre, es blieb entweder Gallium in Lösung oder es fiel Aluminium mit aus. Alle diese Versuche weisen jedenfalls wieder auf die große Ähnlichkeit beider Elemente hin.

Endlich gelang es uns nach noch anderen, nicht zum Ziele führenden Versuchen, im Kupferron ein Reagens zu entdecken, mit dem man Gallium von einer Anzahl drei- und vierwertiger Metalle in einfacher und genauer Weise trennen kann.

2. Trennungen.

Gallium von Aluminium.

Die 0.01–0.3 g Galliummetall enthaltende Gallium- und beliebige Mengen Aluminiumsalz (Chloride oder Sulfate) enthaltende neutralisierte Lösung, die nicht frei von Ammonsalzen zu sein braucht, wird durch Zusatz von 2 n. H_2SO_4 ⁷ auf ein Volumen von 200–300 cm^3 gebracht und bei Zimmertemperatur mit einer 6%igen wässrigen Kupferronlösung versetzt; für 0.1 g Ga bedarf man 0.6 g Kupferron, man wendet aber 0.1 g an. Es entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag; sollte die Fällungstemperatur

⁵ Moser und Jrányi, Monatsh. f. Ch. 43 (1922), 627.

⁶ R. Berg, Z. f. anal. Ch. 71 (1927), 374.

⁷ In stärkerer als 2n. H_2SO_4 ist der Niederschlag etwas löslich.

30° oder mehr betragen, so ballt sich der Niederschlag nach einiger Zeit zu einem Klumpen, der fest an den Glaswänden haftet und sich dann durch Drücken mit einem Glasstab zu einem kristallinen Brei zerstoßen läßt. Es wird durch ein Papierfilter mit eingelegtem Platinkonus filtriert und zuletzt schwach abgesaugt. Das erste Filtrat ist immer schwach getrübt, und man setzt deshalb noch 1—2 cm³ Reagens zu; man filtriert wieder durch dasselbe Filter und saugt zuletzt scharf ab. Ist das Filtrat nach einstündigem Stehen klar geblieben, dann ist die Abscheidung des Galliums eine quantitative, anderenfalls müßte der letzte Vorgang wiederholt werden. Man wäscht mit 2 n. H₂SO₄ und saugt die Waschflüssigkeit immer wieder scharf ab. Der Niederschlag muß unbedingt frei von Chlorion sein, da sich nach unseren Erfahrungen Ga₂O₃ durch Zusatz von NH₄Cl vollkommen verflüchtigen läßt; er wird in einem Porzellantiegel verascht und als Ga₂O₃ (dieses ist hygroskopisch) nach starkem Glühen gewogen.

Das Filtrat wird unter Zusatz von etwas H₂O₂ bis zum Auftreten von SO₃-Dämpfen eingedampft, der Rückstand in H₂O aufgenommen und das Aluminium mit Ammoniak, oder, wenn nur einige Zehntel Gramm vorhanden sind, mit Tannin aus essigsaurer Lösung gefällt.

Eine Wiederholung der Fällung des Galliums ist nur dann notwendig, wenn mehr als 2 g Al vorhanden sind.

Die Ergebnisse nach dieser Methode sind sehr gute, wie aus den untenstehenden Zahlen zu ersehen ist.

Angew.:	Al ₂ O ₃	0·1071	Ga ₂ O ₃	0·0080	Gef.:	Al ₂ O ₃	0·1074	Ga ₂ O ₃	0·0082
		0·0536		0·0268			0·0539		0·0271
		0·1071		0·0268			0·1069		0·0268
		0·0874		0·1825			0·0884		0·1818
	AlCl ₃	2·0		0·0365		—			0·0366
		12·5		0·0183		—			0·0173

Gallium von Chrom.

Chrom(III)ion kann als Chlorid oder Sulfat vorliegen, die Arbeitsweise ist genau so wie jene für die Trennung des Galliums vom Aluminium.

Angew.:	Cr ₂ O ₃	0·1113	Ga ₂ O ₃	0·0365	Gef.:	Cr ₂ O ₃	0·1115	Ga ₂ O ₃	0·0366
		0·0557		0·1825			0·0551		0·1830
		0·0112		0·3650			0·0114		0·3650
		1·1120		0·0370		—			0·0370
	Cr ₂ (SO ₄) ₃	10·0		0·0174		—			0·0174

Gallium von Indium.

Diese Trennung besitzt größere praktische Bedeutung, da Indium häufig in den galliumhaltigen Blenden vorkommt.

Bisher sind nur drei Methoden bekannt, nach denen eine Trennung der beiden Metalle bewerkstelligt werden kann; die

eine stammt von Lecoq⁸ her, der das Gallium aus salzsaurer Lösung (1 : 1) mit $K_4Fe(CN)_6$ fällt und die Fällung wiederholt, die andere hat auch schon vor längerer Zeit Crookes⁹ angegeben, sie beruht auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Hydroxyde gegen 1·5%ige NaOH. Während so Gallium als Gallat gelöst wird, fällt $In(OH)_3$ aus. Ähnlich gehen auch neuerdings Dennis und Allington Bridgman¹⁰ vor. Es ist begreiflich, daß diese Trennung nicht besonders scharf sein kann, einerseits enthält der Niederschlag Gallium und andererseits ist stets etwas Indium im Filtrat. Den ersten Nachteil kann man durch wiederholte Fällung verbessern und zur Reinigung des indiumhaltigen Gallats im Filtrat kann man nach Browning und Porter¹¹ die fraktionierte Kristallisation des Galliums als schwerlöslichen Caesiumalaun $CsGa(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ vornehmen, die erst nach fünfmaliger Wiederholung zu einer Trennung von Indium führt, was mindestens sehr umständlich ist.

Über die Fehler der Blutlaugensalzmethode wurde bereits oben und in der ersten Mitteilung alles Wichtige gesagt.

Unsere Versuche ergaben nun, daß wir auch hier im Kupferron, durch das das Indium nicht gefällt wird, ein treffliches Mittel für diese schwierige Trennung besitzen.

Die Arbeitsweise ist identisch mit jener für die Trennung des Galliums vom Aluminium. Nur muß das Auswaschen des Gallium-Kupferronniederschlages sehr sorgfältig gemacht werden, und um die Löslichkeit des Niederschlages in 2 n. H_2SO_4 noch herabzudrücken, setzt man dieser bei ihrer Verwendung als Waschflüssigkeit noch einige Kubikzentimeter Kupferronlösung zu.

Bei Überwiegen von Indium wird die Fällung wiederholt.

Im glühenden Ga_2O_3 erkennt man schon einen geringen Gehalt an In_2O_3 an der schwachen Gelbfärbung des Produktes.

Angew.: In_2O_3	0·0605	Ga_2O_3	0·0647	Gef.: In_2O_3	0·0609	Ga_2O_3	0·0642
	0·0605		0·1938		0·0610		0·1933
	0·3630		0·0365		—		0·0367
	0·1815		0·0065		0·1817		0·0066
	0·0605		0·1815		0·0609		0·1817

Gallium von Uran.

Nach Lecoq¹² wird die schwach saure Lösung des Gallium- und Uranylsalzes mit $Cu(OH)_2$ gekocht, wodurch $Ga(OH)_3$ aus-

⁸ Lecoq de Boisbaudran, a. a. O.

⁹ Crookes, Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der Elemente, 1923, VI. 2, S. 1157.

¹⁰ Dennis und Bridgman, a. a. O.

¹¹ Browning und Porter, J. Am. Chem. Soc. 43 (1920), 126.

¹² Lecoq de Boisbaudran, C. rend. 98 (1884), 711.

fällt; dieses wird in HCl gelöst und bei einem Verhältnis Ga : U = 1 : 3 der Vorgang viermal wiederholt. Auch diese Trennung ist ohne jede Schwierigkeit mit Kupferron durchführbar, da U(VI) von diesem nicht gefällt wird; da jedoch U(IV)-Ion durch Kupferron quantitativ abgeschieden wird, so muß man jede Reduktionsmöglichkeit bei der Abscheidung des Galliums durch Kupferron bei Gegenwart von U(VI)-Ion vermeiden.

Arbeitsweise genau wie jene bei Gallium-Aluminium.

Angew.: U_3O_8	0·0596	Ga_2O_3	0·0647	Gef.: U_3O_8	0·0592	Ga_2O_3	0·0650
	0·1788		0·1935		0·1792		0·1940

Gallium von Cer.

Da uns ein reines Cer(III)chlorid zur Verfügung stand, so wurde dieses als Vertreter der seltenen Erdmetalle für die Trennung des Galliums verwendet; natürlich ist damit nicht gesagt, daß sich auch alle anderen seltenen Erden auf diesem Wege vom Gallium scheiden lassen, und wir wollen, wenn die äußeren Umstände dies gestatten, auch auf diese Frage noch zurückkommen.

Angew.: CeO_2	0·1448	Ga_2O_3	0·0365	Gef.: CeO_2	0·1453	Ga_2O_3	0·0363
	0·1448		0·1825		0·1449		0·1828
	1·0		0·0109		—		0·0116

Gallium von Eisen.

Hiezu schreibt Lecoq¹³ die vier- bis fünfmalige Fällung des Eisen(III)ions durch KOH vor, um es so vom Gallium zu scheiden. Sind größere Mengen Eisen vorhanden, so reduziert er mit fein verteiltem Kupfer zur Eisen(II)stufe und fällt das Gallium mit Cu_2O aus. Keil¹⁴ reduziert auch zu Eisen(II)ion und wendet die $BaCO_3$ -Methode zur Trennung an, was nicht zu empfehlen ist, da in der schwach alkalischen Flüssigkeit eine Oxydation des Fe(II)-Ions unvermeidlich und so ein Mitfallen desselben mit Gallium erfolgen muß. Überdies treten auch hier die bekannten Nachteile der $BaCO_3$ -Methode, die erst neuerdings wieder von Järvinen¹⁵ hervorgehoben wurden, in Erscheinung.

Man erkennt aus dem spärlichen Schrifttum, daß keine dieser Methoden strengeren Anforderungen standhalten kann. Wir legten bei unseren Versuchen besonderes Gewicht auf die Anlehnung an die analytische Praxis, und nahmen deshalb an, daß es sich vor allem um eine Trennung von wenig Gallium und viel Eisen handle. Unter dieser Annahme mußte man nach einer Methode suchen, nach der man entweder zuerst das Eisen oder wenigstens seine Hauptmenge nach einer in-

¹³ Lecoq de Boisbaudran, a. a. O.

¹⁴ Werner Keil, Z. f. anorg. Ch. 152 (1926), 101.

¹⁵ K. K. Järvinen, Z. f. anal. Ch. 66 (1925), 81.

duktionsfreien Reaktion vom Gallium trennen konnte, oder noch besser so zu verfahren hat, daß man das Gallium zuerst abscheidet; dann wäre bei seiner kleinen absoluten Menge ein Verlust durch Adsorption des Galliumions durch den Eisenniederschlag ganz ausgeschlossen.

Nach länger dauernden, tastenden Versuchen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, verfielen wir auf das $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, das ja für die analoge Trennung des Eisens vom Aluminium vielfach verwendet wird, trotzdem die Werte für das Aluminium etwas zu niedrig ausfallen, was häufig einer partiellen Komplexbildung zugeschrieben wird. Nach unseren Erfahrungen kann gesagt werden, daß dieser nicht ausgefällte Rest des Galliums, das sich in dieser Hinsicht wie Aluminium verhält, für je 100 cm^3 Lösung 2 mg beträgt. Wir glauben jedoch, daß die Ursache dieser Erscheinung nicht in einer Komplexbildung, sondern in der zu hohen Endazidität der Fällungsflüssigkeit zu suchen ist, denn man kann diesen Rest auch durch Tannin (siehe I. Mitt.) nicht fällen, wohl aber dann, wenn man eine Pufferung der Lösung durch Zugabe von Ammoniumazetat vornimmt. Aber auch mit schwachen Basen, wie z. B. mit Anilin¹⁶, läßt sich das restliche Gallium aus dieser Lösung abscheiden.

Ein anderer Weg ist durch die bereits seit Berzelius bekannte Methode, die er zur Trennung des Eisens vom Aluminium verwendet, gegeben. Aus der mit Weinsäure oder Sulfosalizylsäure und mit Ammoniak versetzten Lösung von FeCl_3 und GaCl_3 wird FeS durch H_2S gefällt und das im Filtrat befindliche Gallium ohne vorherige Zerstörung der organischen Säuren mit Tannin abgeschieden. Natürlich wird diese Methode nur dann anzuwenden sein, wenn nicht viel Eisen vorhanden ist.

Im folgenden werden die genauen Arbeitsbedingungen zur Trennung der beiden Metalle gegeben, wobei auf die Mengenverhältnisse derselben Rücksicht genommen wird.

Arbeitsvorschriften.

1. Wenig Gallium, viel Eisen.

Die saure, ammoniumsalzfreie Lösung beider Metallsalze¹⁷ wird mit Na_2CO_3 fast neutralisiert (sie soll ganz schwach sauer bleiben) und in der Kälte so lange mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung versetzt, bis die Violettfärbung des Eisen(III)komplexes unter Reduktion verschwunden ist; jedenfalls soll vom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach erfolgter Reduktion ein Überschuß vorhanden sein. Nach dem Erhitzen zum Sieden wird eine Viertelstunde bei dieser Temperatur gehalten und nun fügt man zur siedenden Lösung in

¹⁶ Dieses wurde von Schöller und Schrauth zur Fällung von Aluminium angewendet, siehe Ch. Ztg. 37 (1909), 1237.

¹⁷ Das Flüssigkeitsvolumen soll wegen der Löslichkeit von $\text{Ga}(\text{OH})_3$ möglichst klein sein.

Pausen von 5 Minuten je 10 cm^3 Anilin zu, wobei $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ausfällt. Es wird heiß filtriert und mit heißem Wasser sehr sorgfältig wegen Entfernung des Natriumions gewaschen. Der vorgetrocknete Niederschlag wird samt dem Filter in einem Porzellantiegel erhitzt und nach dem Verbrennen des Schwefels stark geglüht. Man erhält so Ga_2O_3 , das fast immer mit etwas Fe_2O_3 verunreinigt ist.

Das Filtrat wird nach dem Erkalten durch ausgeschiedenes Anilin trübe, es ist aber frei von Gallium.

Der Niederschlag wird mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ aufgeschlossen, die Schmelze in sehr verdünnter H_2SO_4 aufgenommen und die Trennung des Galliums vom Eisen nach 2 oder 3 vorgenommen.

2. Wenig Gallium und wenig Eisen (Summe der Oxyde bis etwa 0.3 g).

Die Lösung beider Metallsalze wird mit Sulfosalizylsäurelösung (1:10)¹⁸ und dann mit so viel Ammoniak versetzt, bis sie schwach rot und völlig klar geworden ist. In die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wird H_2S bis zum Erkalten der Flüssigkeit auf Zimmertemperatur eingeleitet, vom FeS filtriert und dieses mit schwefelammoniumhaltigem Wasser, dem etwas $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ zugefügt wurde, möglichst rasch gewaschen. Die Bestimmung des Eisens erfolgt dann als Fe_2O_3 .

Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, der H_2S durch Kochen entfernt, Ammoniumazetat zugefügt und das Gallium als Gallium-Tanninadsorptionsverbindung (siehe I. Teil) gefällt; durch Glühen erhält man Ga_2O_3 , das gewogen wird. Falls fixes Alkaliion vorhanden ist, wird der Niederschlag in verdünnter HCl gelöst und die Fällung wiederholt.

3. Viel Gallium, wenig Eisen.

Man gießt die fast neutrale Lösung beider Metallsalze unter Rühren in eine heiße Ammoniaklösung langsam ein, wobei $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gefällt wird und Gallat in Lösung geht. Man filtriert und wäscht mit heißem H_2O aus. Da $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Gallium adsorbiert, wird der Niederschlag in Säure gelöst und nach 2 behandelt. In den vereinigten Filtraten wird das Gallium nach Ansäuern mit Essigsäure wieder mit Tannin bestimmt.

Der Grund, warum die Hauptmenge des Galliums durch Scheidung von Eisen und Gallium hier mit Ammoniak erfolgt, liegt in der schwierigen Auswaschbarkeit des Niederschlages von FeS .

¹⁸ Über Reinigung der Sulfosalizylsäure siehe VIII. Mitt., Monatsh. f. Ch. 47 (1926), 671.

Durch diese drei den Mengenverhältnissen beider Elemente angepaßten Arbeitsvorschriften läßt sich die durch die Eigenart des Galliums und durch seine Ähnlichkeit mit Eisen(III)ion bedingte schwierige Trennung in verhältnismäßig einfacher Weise und mit einem hohen Grad von Genauigkeit ausführen.

Analysenergebnisse.

Angew.: Fe_2O_3	0·0880	Ga_2O_3	0·0269	Gef.: Fe_2O_3	0·0884	Ga_2O_3	0·0267
	0·1760		0·0538		0·1769		0·0537
	0·5866		0·0135		0·5863		0·0136
FeCl_3	5·0		0·0461	—			0·0456
	10·0		0·0137	—			0·0127
	20·0		0·0046	—			0·0040
	50·0		0·0046	—			0·0038

Die Zahlen aus der zweiten Reihe der Analysenergebnisse stammen von Gemischen aus sehr viel Eisen und wenig Gallium her, und man sieht, daß besonders in den beiden letzten Ergebnissen die Werte für Gallium etwas zu niedrig sind. Die Ursache dieses Fehlers liegt in der nicht vollkommenen Unlöslichkeit von $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (siehe I. Teil), die sich zufolge des großen Volumens der Lösung, das man wegen der großen Eisenmenge braucht, eben deutlich bemerkbar macht. Aus diesem Grunde soll man trachten, das Flüssigkeitsvolumen möglichst klein zu halten; übrigens wird ein derartig extremes Verhältnis von $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$: mehr als 5000 praktisch nicht häufig vorkommen.

Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure

Von

Anton Kailan und Gertrud Brunner

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Februar 1929)

Bei der Veresterung von Alkoholen mit Säuren kann, wenn die letzteren das Lösungsmittel sind, der Reaktionsverlauf nicht in so einfacher Weise, wie wenn es die ersteren sind, durch Messung der Abnahme des acidimetrischen Titors oder des elektrischen Leitvermögens verfolgt werden.

Nun entstehen aber bei der Esterbildung für je eine Molekel Alkohol und Säure, die verschwinden, je eine Molekel Ester und Wasser. Ist also die Säure oder der Alkohol das Lösungsmittel, so muß sich die Reaktion durch Messung der Zunahme des osmotischen Druckes, daher auch z. B. der Gefrierpunkts-erniedrigung verfolgen lassen. Lösen wir einen Alkohol in einer Säure auf, in der er, ferner der betreffende Ester und Wasser nur Einfachmolekeln bilden, so müssen sich nach vollständiger Veresterung der osmotische Druck und daher auch die Gefrierpunkts-erniedrigung verdoppelt haben, vorausgesetzt, daß die Lösung so verdünnt war, daß die Zahl der verschwindenden Säuremolekeln neben der der vorhandenen vernachlässigt werden kann. Ist letzteres nicht der Fall, so ist die Änderung noch größer.

Solche Messungen nun, bei denen die Säuren als Lösungsmittel dienten und der Fortschritt der Veresterung der betreffenden Alkohole durch Beobachtung der Zunahme der Gefrierpunkts-erniedrigung verfolgt wurde, haben auf Veranlassung des einen von uns Herr Reichl in Essigsäure und Fräulein Gertrud Brunner in wasserärmerer und wasserreicherer Ameisensäure ausgeführt. Die mit dieser erhaltenen Versuchsreihen werden nachstehend mitgeteilt.

A. Versuchsanordnung.

Die große Hygroskopizität der Ameisensäure bereitete zunächst Schwierigkeiten. Zur Messung der Gefrierpunktserniedrigung in hygroskopischen Lösungsmitteln wird von Beckmann¹ vorgeschlagen, entweder unter Quecksilberverschluß zu arbeiten oder einen langsamen, sorgfältig getrockneten Luftstrom überzuleiten. Da bei der großen Reaktionsgeschwindigkeit die zur Messung notwendigen Handgriffe in aller kürzester Zeit ausgeführt werden mußten, schied eine Apparatur mit Quecksilberverschluß aus; das Überleiten eines trockenen Luftstromes

¹ Z. phys. Ch. 7 (1891), 324; 22 (1897), 609.

hingegen kam nicht in Betracht, da dadurch bei dem nicht unbeträchtlichen Dampfdruck, den die Ameisensäure schon bei ihrem Schmelzpunkte zeigt, nicht mehr zu vernachlässigende Konzentrationsänderungen hervorgerufen worden wären. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es nun, die durch die Hygroskopizität bedingten Fehler durch Verwendung von etwa 80 cm³ fassenden Eproutetten mit sorgfältig eingeschliffenen Glasstopfen², die bei der Messung leicht und rasch gegen das ebenfalls eingeschliffene Beckmann-Thermometer ausgetauscht werden konnten, genügend herabzudrücken. Die Rührung erfolgte magnetisch mittels eines Rührers aus Feingold, dessen Eisenkern in ein 0.5 mm dickes Goldblech eingeschlagen war; eine bloße Vergoldung hatte sich als unzureichend erwiesen.

Die Veresterungsgeschwindigkeit der untersuchten Alkohole in nahezu wasserfreier Ameisensäure kann auch in der Nähe von deren Erstarrungstemperatur nicht vernachlässigt werden. Diesem Umstande wurde durch rasches, starkes Abkühlen des Reaktionsgemisches, durch äußerst schnelle Ausführung der Gefrierpunktsbestimmung sowie durch eine Zeitkorrektur für die Zeit, während der das Reaktionsgemisch nicht die Temperatur von 25° bzw. 15° hatte, Rechnung getragen.

Zunächst wurden Molekulargewichtsbestimmungen von Wasser, Ameisensäureäthylester, tertiärem Butylalkohol, Isopropylalkohol, Glykol, Glyzerin und Glykoldiformin in Ameisensäure als Lösungsmittel ausgeführt. Diese ergaben durchwegs das richtige Molekulargewicht, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

1.	2.	3.
HCOOH: 33.13 g	HCOOH: 29.98 g	HCOOH: 26.71 g
H ₂ O: 0.3032 g	HCOOC ₂ H ₅ : 0.5827 g	(CH ₃) ₃ COH: 0.3181 g
$\Delta = 1.360^\circ$	$\Delta = 0.725^\circ$	$\Delta = 0.450^\circ$
$M_{\text{gef.}} = 18.6$	$M_{\text{gef.}} = 74$	$M_{\text{gef.}} = 73$
$M_{\text{ber.}} = 18.0$	$M_{\text{ber.}} = 74$	$M_{\text{ber.}} = 74$
4.	5.	6.
HCOOH: 31.75 g	HCOOH: 29.54 g	HCOOH: 33.94 g
(CH ₃) ₂ CHOH: 0.3828 g	Glykol: 0.4758 g	Glyzerin: 0.2515 g
$\Delta = 0.639^\circ$	$\Delta = 0.827^\circ$	$\Delta = 0.243^\circ$
$M_{\text{gef.}} = 52$	$M_{\text{gef.}} = 54$	$M_{\text{gef.}} = 84$
$M_{\text{ber.}} = 60$	$M_{\text{ber.}} = 62$	$M_{\text{ber.}} = 92$
	7. ³	
	HCOOH: 29.58 g	
	(HCOOCH ₂) ₂ : 0.2897 g	
	$\Delta = 0.262^\circ$	
	$M_{\text{gef.}} = 104$	
	$M_{\text{ber.}} = 118$	

² Hierbei war es unbedingt notwendig, daß die Stopfen an der Unterseite vollkommen plan abgeschliffen waren, um beim Durchschütteln des Reaktionsgemisches die Kapillarwirkung der Schlifffläche auf ein Minimum herabzudrücken.

³ Diese Bestimmung wurde von Herrn Walter Haas ausgeführt. Es wurden 0.2962 g eines nicht ganz reinen Glykoldiformins (Kp. ₂₁ = 82°, im Schrifttum 83°) ein-

Die ersten Versuche wurden mit absolutem Äthyl- und Benzylalkohol bei 25° in fast völlig wasserfreier Ameisensäure angestellt. Doch waren die Veresterungsgeschwindigkeiten dieser beiden primären Alkohole für die angewandte Meßmethode zu groß, denn schon nach zehn Minuten war praktisch vollständige Veresterung eingetreten. Es wurde daher die Veresterungsgeschwindigkeit zunächst eines tertiären Alkohols, des tertiären Butylalkohols, gemessen und, da sie sich als nicht zu groß erwies, wurden auch Messungen mit Isopropylalkohol, Äthylenglykol und Glyzerin bei 25° ausgeführt. Schließlich wurden noch Versuche mit tertiärem Butylalkohol bei 15° angestellt. Sämtliche Alkohole wurden sowohl in beinahe absoluter als auch in wasserreicherer Ameisensäure ohne Katalysator, in ersterer auch mit Salzsäure als Katalysator verestert.

Da in der Literatur — außer der Erwähnung der überaus umständlichen und mit großen Materialverlusten verbundenen Methode des Ausfrierens — keinerlei Angaben bezüglich der Reindarstellung der Ameisensäure enthalten sind und die sonst gebräuchlichen Trocknungsmethoden hier nicht in Betracht kamen, wurde reine kristallisierte Ameisensäure von Merck, deren Wassergehalt kryoskopisch mit 1·2 Molen pro Liter bestimmt worden war, einer fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Zur wirksamen Fraktionierung wurde ein mit einem auf 55° erwärmten Wassermantel versehener Siedeaufsatz verwendet. Der Zutritt von Luftfeuchtigkeit wurde durch Vorlage eines Chlorkalziumrohres nach Zwischenschaltung von zerkleinertem Ätznatron — letzteres zur Vermeidung einer Verunreinigung mit Chlorwasserstoff — verhindert. Nach viermaliger Destillation der jeweilig leichtest flüchtigen Fraktionen wurde eine ziemlich wasserarme Ameisensäure erhalten. Ihr Siedepunkt war zwischen 96·7 und 97·0° bei 746 mm Druck, ihr Gefrierpunkt bei 8·20° und 8·14°, der Wassergehalt betrug bei 25° 0·101 und 0·127, bei 15° 0·102 und 0·128 Mole pro Liter, die relativen Dichten waren: $d_r 25^\circ/4^\circ = 1·2136$, $d_r 15^\circ/4^\circ = 1·2260$.

Für die Versuche in wasserreicherer Ameisensäure wurde die käufliche Säure nach einmaliger Destillation (Siedepunkt bei 750 mm = 98°) verwendet; ihr Gefrierpunkt lag bei 5·72° und 5·80, der Wassergehalt betrug bei 25° 1·185 und 1·150, bei 15° 1·198 und 1·162 Mole pro Liter, die relativen Dichten waren: $d_r 25^\circ/4^\circ = 1·2115$, $d_r 15^\circ/4^\circ = 1·2239$.

Der Wassergehalt der Säuren wurde auf Grund des in den

gewogen, das die Säurezahl 0 und die Verseifungszahl 926 statt der berechneten 947 zeigte, somit nur $97·8\% = 0·2897$ g Glykoldiformin enthielt. Waren die restlichen 2·2% Glykol, so bewirkten sie eine Depression von 0·010°, die, von der tatsächlich gefundenen von 0·272° abgezogen, den oben angegebenen Wert 0·262° ergibt. Waren dagegen die restlichen 2·2% Wasser, was freilich bei dem gefundenen Siedepunkt weniger wahrscheinlich war, so hätten sie eine Depression von 0·034° hervorgerufen, so daß auf das Diformin nur mehr 0·238° entfallen wären. Daraus würde sich das mit dem theoretischen noch besser übereinstimmende Molekulargewicht 114 berechnen.

Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Auflage (S. 367), angegebenen Gefrierpunktes der Ameisensäure von 8.43° berechnet.

Für die durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterungen wurde in die Ameisensäure durch kurze Zeit ein über konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Der Salzsäuregehalt wurde auf Grund einer gravimetrischen Chlorbestimmung ermittelt.

Die große Hygroskopizität der Ameisensäure machte es erforderlich, die Säure in Kappenflaschen, deren Kappen mit zerkleinertem Ätznatron gefüllt waren, aufzubewahren.

Die für die Versuche verwendeten Alkohole wurden folgendermaßen vorbereitet:

Der tertiäre Butylalkohol (bezogen von der Firma Merck) wurde 12 Stunden über Kalk gekocht und sodann zweimal über Kalziumspänen destilliert. Kp.₇₆₀: 82° , Fp.: 25° .

Der Isopropylalkohol (Kahlbaum) wurde 12 Stunden über Kalk gekocht, sodann dreimal über Kalziumspänen destilliert. Kp.₇₆₀: 82° .

Das Äthylenglykol wurde zunächst bei gewöhnlichem Druck einmal destilliert (Kp. 195°) und sodann 14 Tage lang über P_2O_5 im evakuierten Exsikkator stehengelassen.

Das Glyzerin wurde durch Erhitzen im Vakuum entwässert und sodann dreimal der Vakuumdestillation unterworfen; hierbei ging es unter 12 mm Druck bei 175° über.

Die Bestimmungen wurden — nach einer Kontrolle des Gefrierpunktes — mit je etwa 30 g Ameisensäure ausgeführt. Nach starker Abkühlung der letzteren wurde der in einem Wägegläschen eingewogene Alkohol, dessen Gewicht durch Zurückwägen des Wägegläschens ermittelt wurde, in der in die oben beschriebene Epruvette eingewogenen Säure gelöst und der Gefrierpunkt des Reaktionsgemisches unter Anwendung von Eis als Kältebad bestimmt. In fast allen Fällen war wegen der bereits eingetretenen teilweisen Veresterung der Gefrierpunkt tiefer, als der Depression des Alkohols allein entsprochen hätte. Sodann wurde die Veresterungsgeschwindigkeit bei Thermostatentemperatur gemessen, indem nach bestimmten, genau abgelesenen Zeiten Gefrierpunktsbestimmungen vorgenommen wurden. Die Ermittlung des Gleichgewichtswertes erfolgte ungefähr nach der zehnfachen Zeit des halben Umsatzes. Da die Gefrierpunktsbestimmungen in möglichst kurzer Zeit ausgeführt werden mußten, erwies es sich als zweckmäßig, das Reaktionsgemisch mit eingeschalteter Rührung bis zur beginnenden Kristallisation abzukühlen, im Luftmantel das Steigen des Quecksilberfadens bis zum höchsten Punkt zu verfolgen, hierauf bei ausgeschalteter Rührung das Thermometer zu erschüttern, um dann genau den wahren Gefrierpunkt ablesen zu können.

Bei den Versuchen bei 25° wurde die Zeit, während der die Versuchslösung außerhalb des Thermostaten war, mit einem Viertel in Rechnung gestellt. Zur Erwärmung von der Kristallisations-

temperatur auf die Reaktionstemperatur waren für diese Versuche 8 Minuten, für jene bei 15° 6 Minuten erforderlich. Für diese Zeit wurden 6 Minuten bei 25° und 4½ Minuten bei 15° berechnet. Bei den Versuchen bei 15° verstrichen 1½ Minuten bis zur Kristallisation; für diese wurden mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten $= 3.2$ bei den wasserreichen Versuchen 0.71 Minuten, bei den wasserarmen entsprechend dem etwas höheren Gefrierpunkt 0.80 Minuten angenommen.

In den Tabellen bezeichnen w_0 , a und w_1 , a_1 die Konzentrationen des Wassers und des Alkohols in Molen pro Liter zu Versuchsbeginn und zur Zeit t_1 der ersten Bestimmung, von der ab gerechnet wurde; e_1 bedeutet die Esterkonzentration in Molen pro Liter zur Zeit t_1 , c die Konzentration der Salzsäure; Δ_{HCl} ist die durch letztere bewirkte, Δ_0 die aus a berechnete Depression, Δ_1 und Δ sind die t_1 und t Stunden nach Versuchsbeginn gefundenen Gesamtdepressionen. Unter $k_1 + k_2 w$ ist die Summe der Veresterungs- und der mit der als konstant angenommenen mittleren Wasserkonzentration multiplizierten Verseifungskonstanten angegeben, berechnet für Briggsche Logarithmen und Zeit in Stunden für monomolekulare Reaktionen mit Gegenreaktion; unter $k_{1,m} + k_{2,m} w_m$ und w_m finden sich die unter Berücksichtigung des Gewichtes jeder Einzelbestimmung — das proportional $t^2 (\Delta_\infty - \Delta)^2$ angenommen wurde — berechneten Mittelwerte der $k_1 + k_2 w_m$ und w . Die $k'_1 + k'_2 w_m$ beziehen sich in den Tabellen 71–86 auf die Veresterung des Monoformins des Glykols, in den Tabellen 87–96 auf die des Diformins des Glycerins; $k'_{1,m} + k'_{2,m} w_m$ und w'_m sind das arithmetische Mittel der $k'_1 + k'_2 w_m$ und w' . Unter V sind die Veresterungsgrenzen in Prozenten angeführt; sie beziehen sich beim Glykol auf dessen Monoformin, beim Glycerin auf dessen Diformin.

Die Tabellen zeigen, daß die Reaktion bei fast allen Versuchen unvollständig verläuft. Es wurde daher in jedem Falle der Gleichgewichtswert ermittelt und die Geschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen mit Gegenreaktionen

$$k_1 + k_2 w_m = \frac{1}{t - t_1} \ln \frac{\Delta_\infty - \Delta_1}{\Delta_\infty - \Delta}$$

berechnet.

Die kryoskopische Konstante für Ameisensäure wurde mit $E = 2.77$ angenommen⁴.

Es wurden auch Versuche über Veresterungen in Ölsäure angestellt. Sie scheiterten jedoch an der Reindarstellung dieser Säure, denn der für kryoskopische Bestimmungen erforderliche konstante Erstarrungspunkt konnte hier nicht erreicht werden.

B. Versuche bei 25°.

I. Tertiärer Butylalkohol.

1. Versuche in wasserarmer Ameisensäure, $w_0 = 0.101$.

a) ohne Katalysator.

Tabelle 1.

$a = 0.3024$, $a_1 = 0.285$
 $\Delta_0 = 0.690$, $\Delta_1 = 0.650$, $w_1 = 0.101$

Tabelle 2.

$a = 0.3052$, $a_1 = 0.302$
 $\Delta_0 = 0.696$, $\Delta_1 = 0.689$, $w_1 = 0.101$

⁴ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., 1427.

(Zu Tabelle 1.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.150	0.349	
0.308	0.510	2.7
0.629	0.572	3.1
19.5	0.572	
$k_{1m} + k_{2m} w_m = 2.8, w_m = 0.185$		
$k_1 = 2.2, k_2 w_m = 0.6, V = 77$		

(Zu Tabelle 2.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.167	0.346	2.6
0.321	0.461	2.5
0.400	0.546	
16.0	0.546	
$k_{1m} + k_{2m} w_m = 2.6, w_m = 0.187$		
$k_1 = 2.0, k_2 w_m = 0.59, V = 77$		

Tabelle 3.

$a = 0.3733, a_1 = 0.357$		
$\Delta_0 = 0.852, \Delta_1 = 0.815, w_1 = 0.101$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.150	0.362	
0.304	0.530	2.4
0.588	0.630	2.6
3.6	0.635	
$k_{1m} + k_{2m} w_m = 2.5, w_m = 0.194$		
$k_1 = 1.8, k_2 w_m = 0.75, V = 70$		

Tabelle 4.

$a = 0.4044, a_1 = 0.384$		
$\Delta_0 = 0.923, \Delta_1 = 0.877, w_1 = 0.101$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.163	0.399	2.3
0.317	0.573	2.4
4.75	0.688	
$k_{1m} + k_{2m} w_m = 2.4, w_m = 0.203$		
$k_1 = 1.7, k_2 w_m = 0.73, V = 70$		

Tabelle 5.

$a = 0.4991, a_1 = 0.478$		
$\Delta = 1.139, \Delta_1 = 1.090, w_1 = 0.101$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + K_2 w_m$
0.150	0.442	2.2
0.233	0.660	3.0
0.579	0.825	
39.0	0.830	
$k_{1m} + k_{2m} w_m = 2.4, w_m = 0.213$		
$k_1 = 1.7, k_2 w_m = 0.75, V = 69$		

Tabelle 6.

$a = 0.5030, a_1 = 0.482$		
$\Delta_0 = 1.148, \Delta_1 = 1.100, w_1 = 0.101$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.150	0.443	2.1
0.300	0.672	2.2
3.5	0.860	
$k_{1m} + k_{2m} w_m = 2.1, w_m = 0.220$		
$k_1 = 1.5, k_2 w_m = 0.62, V = 71$		

b) mit Katalysator.

Tabelle 7.

$a = 0.2676, a_1 = 0.215$		
$c_1 = 0.053, c = 0.00851$		
$\Delta_0 = 0.611, \Delta_1 = 0.750^5$		
$w_1 = 0.153, \Delta_{HCl} = 0.019$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.150	0.280	4.9
0.308	0.325	4.2
0.642	0.342	
2.6	0.342	
$k_{1m} + k_{2m} w_m = 4.8, w_m = 0.217$		
$k_1 = 3.8, k_2 w_m = 1.0, V = 79$		

Tabelle 8.

$a = 0.2975, a_1 = 0.256$		
$c_1 = 0.041, c = 0.00851$		
$\Delta_0 = 0.678, \Delta_1 = 0.792$		
$w_1 = 0.142, \Delta_{HCl} = 0.019$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.154	0.348	5.0
0.308	0.400	4.3
15.5	0.420	
$k_{1m} + k_{2m} w_m = 4.8, w_m = 0.221$		
$k_1 = 3.8, k_2 w_m = 1.0, V = 79$		

⁵ Hier und bei den folgenden Versuchen mit Katalysator stets einschließlich der auf die vorhandene Salzsäure entfallenden Depression Δ_{HCl} .

Tabelle 9.

$$a = 0.3868, a_1 = 0.345, \\ e_1 = 0.043, c = 0.00851 \\ \Delta_1 = 0.883, \Delta_1 = 1.000, \\ w_1 = 0.144, \Delta_{\text{HCl}} = 0.019$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.163	0.480	5.2
0.317	0.540	4.6
18.0	0.560	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 5.1, w_m = 0.251 \\ k_1 = 3.9, k_2 w_m = 1.2, V = 77$$

Tabelle 10.

$$a = 0.4078, a_1 = 0.401, \\ e_1 = 0.007, c = 0.00962 \\ \Delta_0 = 0.931, \Delta_1 = 0.968, \\ \Delta_{\text{HCl}} = 0.022, w_1 = 0.107$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.154	0.580	5.4
0.313	0.680	
17.0	0.680	

$$k_1 = 4.2, k_2 w_m = 1.2, w_m = 0.234, \\ V = 77$$

Tabelle 11.

$$a = 0.4102, a_1 = 0.401, \\ e_1 = 0.010, c = 0.00962, \\ \Delta_0 = 0.936, \Delta_1 = 0.980, \\ \Delta_{\text{HCl}} = 0.022, w_1 = 0.110$$

$t - t_2$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.150	0.530	5.3
0.313	0.630	
3.75	0.630	

$$k_1 = 3.8, k_2 w_m = 1.5, w_m = 0.227, V = 72$$

2. Versuche in wasserreicherer Ameisensäure, $w_0 = 1.185$.

Tabelle 12.

$$a = 0.06275, a_1 = 0.0577, e_1 = 0.005 \\ \Delta_0 = 0.144, \Delta_1 = 0.155, w_1 = 1.190$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.304	0.063	
0.700	0.084	1.6
1.783	0.094	1.4

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.5, w_m = 1.205 \\ k_1 = 1.1, k_2 w_m = 0.41, V = 73$$

Tabelle 13.

$$a = 0.0636, a_1 = 0.042, e_1 = 0.022 \\ \Delta_0 = 0.146, \Delta_1 = 0.195, w_1 = 1.206$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.292	0.041	1.3
0.550	0.050	1.5
1.146	0.069	
45.85	0.068	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.4, w_m = 1.230, \\ k_1 = 1.1, k_2 w_m = 0.28, V = 80$$

Tabelle 14.

$$a = 0.0753, a_1 = 0.069, e_1 = 0.006 \\ \Delta_0 = 0.172, \Delta_1 = 0.187, w_1 = 1.192$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.246	0.071	1.6
0.508	0.100	1.6
0.925	0.119	
1.508	0.119	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.6, w_m = 1.210 \\ k_1 = 1.3, k_2 w_m = 0.35, V = 78$$

Tabelle 15.

$$a = 0.1169, a_1 = 0.111, e_1 = 0.006 \\ \Delta_0 = 0.268, \Delta_1 = 0.280, w_1 = 1.190$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.288	0.099	1.1
0.621	0.163	1.4
0.971	0.190	
20.5	0.190	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.2, w_m = 1.249 \\ k_1 = 0.90, k_2 w_m = 0.30, V = 75$$

Tabelle 16.

$$a = 0.1200, a_1 = 0.110, e_1 = 0.010 \\ \Delta_0 = 0.275, \Delta_1 = 0.298, w_1 = 1.195$$

Tabelle 17.

$$a = 0.1225, a_1 = 0.114, e_1 = 0.009 \\ \Delta_0 = 0.280, \Delta_1 = 0.300, w_1 = 1.194$$

(Zu Tabelle 16.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.238	0.121	1.5
0.483	0.180	1.5
0.729	0.199	1.4
0.971	0.219	
26.75	0.219	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.5, \quad w_m = 1.229$$

$$k_1 = 1.3, \quad k_2 w_m = 0.18, \quad V = 88$$

(Zu Tabelle 17.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.246	0.110	1.2
0.492	0.170	1.3
0.750	0.200	1.4
1.025	0.225	
19.0	0.220	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.3, \quad w_m = 1.226$$

$$k_1 = 1.1, \quad k_2 w_m = 0.19, \quad V = 86$$

Tabelle 18.

$$a = 0.1235, \quad a_1 = 0.113, \quad e_1 = 0.011$$

$$\Delta_0 = 0.282, \quad \Delta_1 = 0.307, \quad w_1 = 1.196$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.246	0.135	1.6
0.488	0.184	1.5
0.728	0.220	
17.75	0.225	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.6, \quad w_m = 1.230$$

$$k_1 = 1.4, \quad k_2 w_m = 0.18, \quad V = 89$$

Tabelle 19.

$$a = 0.1238, \quad a_1 = 0.099, \quad e_1 = 0.025$$

$$\Delta_0 = 0.283, \quad \Delta_1 = 0.340, \quad w_1 = 1.210$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.308	0.119	1.5
0.600	0.148	1.2
0.896	0.182	
3.396	0.181	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.3, \quad w_m = 1.239$$

$$k_1 = 1.1, \quad k_2 w_m = 0.21, \quad V = 84$$

Tabelle 20.

$$a = 0.1243, \quad a_1 = 0.109, \quad e_1 = 0.015$$

$$\Delta_0 = 0.284, \quad \Delta_1 = 0.319, \quad w_1 = 1.200$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.196	0.071	1.1
0.413	0.144	1.5
0.625	0.164	1.5
0.829	0.187	
15.83	0.187	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.3, \quad w_m = 1.225$$

$$k_1 = 1.0, \quad k_2 w_m = 0.28, \quad V = 78$$

Tabelle 21.

$$a = 0.1239, \quad a_1 = 0.122, \quad e_1 = 0.002$$

$$\Delta_0 = 0.283, \quad \Delta_1 = 0.287, \quad w_1 = 1.187$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.267	0.118	1.5
0.500	0.160	1.4
1.033	0.198	
17.0	0.198	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.5, \quad w_m = 1.216$$

$$k_1 = 1.1, \quad k_2 w_m = 0.43, \quad V = 71$$

Tabelle 22.

$$a = 0.2444, \quad a_1 = 0.236, \quad e_1 = 0.008$$

$$\Delta_0 = 0.559, \quad \Delta_1 = 0.578, \quad w_1 = 1.193$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.246	0.202	1.3
0.492	0.321	1.6
0.702	0.351	1.5
21.0	0.380	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.4, \quad w_m = 1.249$$

$$k_1 = 1.0, \quad k_2 w_m = 0.4, \quad V = 71$$

Tabelle 23.

$$a = 0.2442, \quad a_1 = 0.232, \quad e_1 = 0.012$$

$$\Delta_0 = 0.558, \quad \Delta_1 = 0.586, \quad w_1 = 1.197$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.246	0.202	1.3
0.729	0.338	1.3
0.971	0.364	1.4
2.638	0.378	
16.75	0.380	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.3, \quad w_m = 1.253$$

$$k_1 = 1.0, \quad k_2 w_m = 0.35, \quad V = 73$$

Tabelle 24.

$$a = 0.2518, a_1 = 0.226, e_1 = 0.026$$

$$\Delta_0 = 0.576, \Delta_1 = 0.635, w_1 = 1.211$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.238	0.191	1.1
0.483	0.305	1.2
0.729	0.375	1.5
0.975	0.414	
15.18	0.409	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.2, w_m = 1.268$$

$$k_1 = 1.0, k_2 w_m = 0.23, V = 81$$

Tabelle 25.

$$a = 0.2456, a_1 = 0.233, e_1 = 0.012$$

$$\Delta_0 = 0.561, \Delta_1 = 0.590, w_1 = 1.198$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.246	0.192	1.2
0.500	0.304	1.4
0.746	0.356	1.6
0.992	0.380	
4.0	0.382	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.3, w_m = 1.252$$

$$k_1 = 1.0, k_2 w_m = 0.35, V = 73$$

Tabelle 26.

$$a = 0.2471, a_1 = 0.234, e_1 = 0.013$$

$$\Delta_0 = 0.565, \Delta_1 = 0.594, w_1 = 1.198$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.246	0.213	1.6
0.500	0.303	1.5
1.000	0.353	1.5
18.5	0.364	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.5, w_m = 1.253$$

$$k_1 = 1.05, k_2 w_m = 0.46, V = 70$$

Tabelle 27.

$$a = 0.2480, a_1 = 0.228, e_1 = 0.020$$

$$\Delta_0 = 0.567, \Delta_1 = 0.613, w_1 = 1.205$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.242	0.192	1.2
0.488	0.299	1.3
0.733	0.351	1.4
1.217	0.386	
22.0	0.386	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.3, w_m = 1.261$$

$$k_1 = 1.0, k_2 w_m = 0.31, V = 76$$

Tabelle 28.

$$a = 0.3582, a_1 = 0.356, e_1 = 0.002$$

$$\Delta_0 = 0.819, \Delta_1 = 0.824, w_1 = 1.187$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.250	0.345	1.7
0.504	0.459	1.5
1.063	0.561	
24.0	0.562	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.6, w_m = 1.275$$

$$k_1 = 1.1, k_2 w_m = 0.49, V = 69$$

Tabelle 29.

$$a = 0.3306, a_1 = 0.320, e_1 = 0.011$$

$$\Delta_0 = 0.756, \Delta_1 = 0.780, w_1 = 1.196$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.250	0.328	1.6
0.496	0.438	1.4
0.771	0.505	1.4
23.5	0.550	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.5, w_m = 1.284$$

$$k_1 = 1.1, k_2 w_m = 0.36, V = 76$$

Tabelle 30.

$$a = 0.3648, a_1 = 0.336, e_1 = 0.029$$

$$\Delta_0 = 0.834, \Delta_1 = 0.900, w_1 = 1.214$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.242	0.306	1.5
0.479	0.407	1.3
0.717	0.500	1.7
0.958	0.537	
21.0	0.534	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.4, w_m = 1.295$$

$$k_1 = 1.0, k_2 w_m = 0.39, V = 72$$

Tabelle 31.

$$a = 0.4810, a_1 = 0.438, e_1 = 0.043$$

$$\Delta_0 = 1.100, \Delta_1 = 1.199, w_1 = 1.228$$

$t - t_1$	$\Delta_1 - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.242	0.351	1.2
0.492	0.541	1.3
0.746	0.618	1.2
1.246	0.710	
3.5	0.710	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.2, w_m = 1.334$$

$$k_1 = 0.88, k_2 w_m = 0.32, V = 74$$

Tabelle 32.

$$a = 0.4647, a_1 = 0.445, e_1 = 0.020$$

$$\Delta_0 = 1.063, \Delta_1 = 1.108, w_1 = 1.205$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.250	0.357	1.3
0.500	0.590	1.6
0.742	0.647	1.6
17.25	0.694	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.4, w_m = 1.302$$

$$k_1 = 0.97, k_2 w_m = 0.43, V = 70$$

Tabelle 33.

$$a = 0.5973, a_1 = 0.584$$

$$\Delta_0 = 1.366, \Delta_1 = 1.335, w_1 = 1.185$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.254	0.433	1.1
0.504	0.664	1.2
0.800	0.809	1.3
1.075	0.894	
15.08	0.896	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.2, w_m = 1.313$$

$$k_1 = 0.76, k_2 w_m = 0.44, V = 63$$

Tabelle 34.

$$a = 0.5978, a_1 = 0.560, e_1 = 0.038$$

$$\Delta_0 = 1.368, \Delta_1 = 1.453, w_1 = 1.222$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.263	0.410	1.0
0.513	0.600	0.9
1.054	0.792	0.9
14.45	0.892	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.0, w_m = 1.349$$

$$k_1 = 0.71, k_2 w_m = 0.29, V = 71$$

Tabelle 35.

$$a = 0.5999, a_1 = 0.567, e_1 = 0.033$$

$$\Delta_0 = 1.372, \Delta_1 = 1.446, w_1 = 1.217$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.258	0.419	1.1
0.504	0.568	0.9
1.017	0.794	1.0
19.90	0.873	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.0, w_m = 1.339$$

$$k_1 = 0.69, k_2 w_m = 0.31, V = 69$$

Tabelle 36.

$$a = 0.5955, a_1 = 0.565, e_1 = 0.030$$

$$\Delta_0 = 1.274, \Delta_1 = 1.431, w_1 = 1.254$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.254	0.399	1.1
0.508	0.620	1.1
0.783	0.731	1.0
3.283	0.869	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.0, w_m = 1.377$$

$$k_1 = 0.81, k_2 w_m = 0.19, V = 81$$

Tabelle 37.

$$a = 0.6017, a_1 = 0.593, e_1 = 0.008$$

$$\Delta_0 = 1.376, \Delta_1 = 1.395, w_1 = 1.193$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.250	0.416	1.1
0.500	0.635	1.1
0.750	0.765	1.1
45.15	0.897	

$$k_1 + k_{2m} w_m = 1.1, w_m = 1.322$$

$$k_1 = 0.73, k_2 w_m = 0.37, V = 67$$

Tabelle 38.

$$a = 0.6112, a_1 = 0.610, e_1 = 0.001$$

$$\Delta_0 = 1.397, \Delta_1 = 1.400, w_1 = 1.186$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.254	0.519	1.3
0.508	0.713	1.1
0.771	0.846	1.2
12.51	0.965	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.2, w_m = 1.334$$

$$k_1 = 0.83, k_2 w_m = 0.37, V = 69$$

II. Isopropylalkohol.

1. Versuche in wasserarmer Ameisensäure, $w_0 = 0.101$.

a) ohne Katalysator.

Tabelle 39.

$$a = 0.3050, a_1 = 0.216, e_1 = 0.089$$

$$\Delta_0 = 0.696, \Delta_1 = 0.900, w_1 = 0.190$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.154	0.335	3.7
0.308	0.422	3.6
0.563	0.459	
2.8	0.458	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.7, w_m = 0.268$$

$$k_1 = 3.4, k_2 w_m = 0.26, V = 93$$

Tabelle 40.

$$a = 0.3033, a_1 = 0.242, e_1 = 0.061$$

$$\Delta_0 = 0.692, \Delta_1 = 0.832, w_1 = 0.162$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.150	0.350	3.5
0.300	0.448	3.4
0.538	0.496	
5.0	0.497	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.5, w_m = 0.246$$

$$k_1 = 3.3, k_2 w_m = 0.25, V = 93$$

Tabelle 41.

$$a = 0.4057, a_1 = 0.316, e_1 = 0.090$$

$$\Delta_0 = 0.926, \Delta_1 = 1.130, w_1 = 0.190$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.154	0.492	4.0
0.304	0.600	3.7
0.546	0.650	
23.0	0.650	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 4.0, w_m = 0.307$$

$$k_1 = 3.7, k_2 w_m = 0.31, V = 92$$

Tabelle 42.

$$a = 0.4120, a_1 = 0.336, e_1 = 0.076$$

$$\Delta_0 = 0.940, \Delta_1 = 1.113, w_1 = 0.177$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.154	0.508	3.7
0.308	0.628	3.2
0.546	0.689	
17.5	0.699	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.5, w_m = 0.297$$

$$k_1 = 3.3, k_2 w_m = 0.25, V = 93$$

Tabelle 43.

$$a = 0.4895, a_1 = 0.391, e_1 = 0.099$$

$$\Delta_0 = 1.117, \Delta_1 = 1.342, w_1 = 0.199$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.150	0.583	3.7
0.304	0.736	3.5
0.554	0.818	
20.0	0.808	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.6, w_m = 0.337$$

$$k_1 = 3.3, k_2 w_m = 0.27, V = 93$$

Tabelle 44.

$$a = 0.5030, a_1 = 0.406, e_1 = 0.097$$

$$\Delta_0 = 1.148, \Delta_1 = 1.370, w_1 = 0.198$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.150	0.560	3.2
0.300	0.735	3.1
24.3	0.834	

$$k_1 + k_{2m} w_m = 3.2, w_m = 0.334$$

$$k_1 = 2.9, k_2 w_m = 0.26, V = 92$$

b) mit Katalysator.

Tabelle 45.

$$a = 0.1997, a_1 = 0.114, e_1 = 0.086, c = 0.00745$$

$$\Delta_0 = 0.456, \Delta_1 = 0.668, \Delta_{\text{HCl}} = 0.017, w_1 = 0.164$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.154	0.244	6.4
0.308	0.272	
3.30	0.272	

$$k_1 = 6.4, w_m = 0.218, V = 100$$

Tabelle 46.

$$a = 0.3922, \quad a_1 = 0.268, \quad e_1 = 0.124, \quad c = 0.00745$$

$$\Delta_1 = 0.895, \quad \Delta_1 = 1.195, \quad \Delta_{\text{HCl}} = 0.017, \quad w_1 = 0.203$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.180	0.538	6.6
0.358	0.575	
28.0	0.575	

$$k_1 = 6.5, \quad k_2 w_m = 0.15, \quad w_m = 0.321, \quad V = 93$$

Tabelle 47.

$$a = 0.3009, \quad a_1 = 0.157, \quad e_1 = 0.144, \quad c = 0.00857$$

$$\Delta_0 = 0.687, \quad \Delta_1 = 1.035, \quad \Delta_{\text{HCl}} = 0.020, \quad w_1 = 0.245$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.150	0.275	7.2
0.313	0.300	
48.0	0.300	

$$k_1 = 6.8, \quad k_2 w_m = 0.41, \quad w_m = 0.305, \quad V = 94$$

2. Versuche in wasserreicherer Ameisensäure, $w_0 = 1.185$.

Tabelle 48.

$$a = 0.1221, \quad a_1 = 0.090, \quad e_1 = 0.032$$

$$\Delta_0 = 0.279, \quad \Delta_1 = 0.353, \quad w_1 = 1.217$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.150	0.130	2.7
0.304	0.185	2.8
3.5	0.215	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 2.7, \quad w_m = 1.250, \quad V = 100$$

Tabelle 49.

$$a = 0.1336, \quad a_1 = 0.098, \quad e_1 = 0.036$$

$$\Delta_0 = 0.305, \quad \Delta_1 = 0.387, \quad w_1 = 1.221$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.154	0.150	3.1
0.313	0.197	2.9
23.0	0.325	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.0, \quad w_m = 1.257, \quad V = 100$$

Tabelle 50.

$$a = 0.2405, \quad a_1 = 0.189, \quad e_1 = 0.052$$

$$\Delta_0 = 0.550, \quad \Delta_1 = 0.668, \quad w_1 = 1.237$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.150	0.257	2.7
0.308	0.372	3.0
24.0	0.422	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 2.8, \quad k_1 = 2.75, \quad k_2 w_m = 0.05, \quad w_m = 1.298, \quad V = 98$$

Tabelle 51.

$$a = 0.2404, \quad a_1 = 0.170, \quad e_1 = 0.070$$

$$\Delta_0 = 0.550, \quad \Delta_1 = 0.710, \quad w_1 = 1.255$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.154	0.250	3.0
0.308	0.340	3.2
5.0	0.380	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.1, \quad k_1 = 3.0, \quad k_2 w_m = 0.06, \quad w_m = 1.315, \quad V = 98$$

Tabelle 52.

$$a = 0.2420, \quad a_1 = 0.188, \quad e_1 = 0.054$$

$$\Delta_0 = 0.554, \quad \Delta_1 = 0.676, \quad w_1 = 1.238$$

Tabelle 53.

$$a = 0.2434, \quad a_1 = 0.207, \quad e_1 = 0.036$$

$$\Delta_0 = 0.557, \quad \Delta_1 = 0.639, \quad w_1 = 1.221$$

(Zu Tabelle 52.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.158	0.267	2.7
0.313	0.380	3.1
0.488	0.420	
18.0	0.424	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 2.8, \quad k_1 = 2.8, \\ k_2 w_m = 0.04, \quad w_m = 1.303, \quad V = 99$$

(Zu Tabelle 53.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.154	0.289	3.0
0.308	0.390	3.1
18.6	0.440	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.0, \quad k_1 = 2.8, \\ k_2 w_m = 0.019, \quad w_m = 1.291, \quad V = 94$$

Tabelle 54.

$$a = 0.2447, \quad a_1 = 0.296, \quad e_1 = 0.049 \\ \Delta_0 = 0.560, \quad \Delta_1 = 0.671, \quad w_1 = 1.234$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.158	0.308	3.3
0.317	0.399	3.3
9.0	0.439	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.3, \quad k_1 = 3.2, \\ k_2 w_m = 0.059, \quad w_m = 1.306, \quad V = 98$$

Tabelle 55.

$$a = 0.2445, \quad a_1 = 0.194, \quad e_1 = 0.051 \\ \Delta_0 = 0.559, \quad \Delta_1 = 0.675, \quad w_1 = 1.236$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.158	0.308	3.4
0.325	0.394	3.2
15.5	0.435	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.3, \quad k_1 = 3.3, \\ k_2 w_m = 0.047, \quad w_m = 1.309, \quad V = 99$$

Tabelle 56.

$$a = 0.3456, \quad a_1 = 0.237, \quad e_1 = 0.109 \\ \Delta_0 = 0.790, \quad \Delta_1 = 1.040, \quad w_1 = 1.294$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.154	0.350	3.1
0.313	0.475	3.2
22.0	0.520	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.1, \quad k_1 = 3.0, \\ k_2 w_m = 0.078, \quad w_1 = 1.378, \quad V = 97$$

Tabelle 57.

$$a = 0.3588, \quad a_1 = 0.286, \quad e_1 = 0.073 \\ \Delta_0 = 0.821, \quad \Delta_1 = 0.988, \quad w_1 = 1.258$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.154	0.402	3.2
0.313	0.590	3.4
20.0	0.590	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.3, \quad k_1 = 3.0, \\ k_2 w_m = 0.26, \quad w_m = 1.353, \quad V = 93$$

Tabelle 58.

$$a = 0.3683, \quad a_1 = 0.251, \quad e_1 = 0.117 \\ \Delta_0 = 0.842, \quad \Delta_1 = 1.110, \quad w_1 = 1.302$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.158	0.345	3.0
0.317	0.470	3.2
17.5	0.520	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.0, \quad k_1 = 2.8, \\ k_2 w_m = 0.19, \quad w_m = 1.384, \quad V = 94$$

Tabelle 59.

$$a = 0.3657, \quad a_1 = 0.291, \quad e_1 = 0.075 \\ \Delta_0 = 0.836, \quad \Delta_1 = 1.007, \quad w_1 = 1.260$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.154	0.438	3.1
0.313	0.583	3.0
48.0	0.658	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3.1, \quad k_1 = 3.1, \\ k_2 w_m = 0.026, \quad w_m = 1.366, \quad V = 99$$

Tabelle 60.

$$a = 0.3556, \quad a_1 = 0.281, \quad e_1 = 0.075 \\ \Delta_0 = 0.813, \quad \Delta_1 = 0.982, \quad w_1 = 1.259$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.158	0.445	3.2
0.321	0.561	2.9
15.0	0.640	

Tabelle 61.

$$a = 0.3720, \quad a_1 = 0.292, \quad e_1 = 0.080 \\ \Delta_0 = 0.851, \quad \Delta_1 = 1.032, \quad w_1 = 1.264$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.158	0.428	3.1
0.321	0.580	3.2
22.0	0.638	

(Zu Tabelle 60.)

$$k_1m + k_2mw_m = 3.1, \quad k_1 = 3.0, \\ k_2w_m = 0.15, \quad w_m = 1.367, \quad V = 95$$

Tabelle 62.

$$a = 0.4774, \quad a_1 = 0.361, \quad e_1 = 0.116 \\ \Delta_0 = 1.091, \quad \Delta_1 = 1.357, \quad w_1 = 1.301$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0.163	0.557	3.2
0.325	0.710	2.9
0.496	0.803	
6.4	0.802	

$$k_1m + k_2mw_m = 3.1, \quad k_1 = 3.0, \\ k_2w_m = 0.065, \quad w_m = 1.435, \quad V = 98$$

Tabelle 64.

$$a = 0.4898, \quad a_1 = 0.480, \quad e_1 = 0.110 \\ \Delta_0 = 1.120, \quad \Delta_1 = 1.372, \quad w_1 = 1.295$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0.154	0.535	2.7
0.321	0.763	2.9
0.483	0.865	
4.5	0.865	

$$k_1m + k_2mw_m = 2.8, \quad k_1 = 2.8, \\ w_m = 1.427, \quad V = 100$$

Tabelle 66.

$$a = 0.4815, \quad a_1 = 0.353, \quad e_1 = 0.129 \\ \Delta_0 = 1.101, \quad \Delta_1 = 1.396, \quad w_1 = 1.314$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0.158	0.528	3.3
0.321	0.661	2.8
0.483	0.761	
6.5	0.756	

$$k_1m + k_2mw_m = 3.1, \quad k_1 = 3.0, \\ k_2w_m = 0.14, \quad w_m = 1.442, \quad V = 96$$

Tabelle 68.

$$a = 0.5081, \quad a_1 = 0.386, \quad e_1 = 0.122 \\ \Delta_0 = 1.161, \quad \Delta_1 = 1.440, \quad w_1 = 1.307$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0.163	0.590	3.2
0.321	0.770	3.4
0.571	0.840	
24.6	0.840	

(Zu Tabelle 61.)

$$k_1w + k_2mw_m = 3.1, \quad k_1 = 3.0, \\ k_2w_m = 0.12, \quad w_m = 1.366, \quad V = 96$$

Tabelle 63.

$$a = 0.4806, \quad a_1 = 0.350, \quad e_1 = 0.130 \\ \Delta_0 = 1.099, \quad \Delta_1 = 1.397, \quad w_1 = 1.315$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0.171	0.548	3.0
0.329	0.724	3.3
0.483	0.788	
42.0	0.788	

$$k_1m + k_2mw_m = 3.1, \quad k_1 = 3.1, \\ k_2w_m = 0.037, \quad w_m = 1.443, \quad V = 99$$

Tabelle 65.

$$a = 0.4939, \quad a_1 = 0.364, \quad e_1 = 0.130 \\ \Delta_0 = 1.129, \quad \Delta_1 = 1.426, \quad w_1 = 1.315$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0.163	0.559	3.0
0.317	0.719	2.9
24.0	0.821	

$$k_1m + k_2mw_m = 3.0, \quad k_1 = 3.0, \\ k_2w_m = 0.029, \quad w_m = 1.450, \quad V = 99$$

Tabelle 67.

$$a = 0.4818, \quad a_1 = 0.335, \quad e_1 = 0.147 \\ \Delta_0 = 1.102, \quad \Delta_1 = 1.437, \quad w_1 = 1.332$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0.171	0.523	3.0
0.333	0.653	2.6
17.5	0.753	

$$k_1m + k_2mw_m = 2.9, \quad k_1 = 2.9, \\ k_2w_m = 0.037, \quad w_m = 1.458, \quad V = 99$$

Tabelle 69.

$$a = 0.5087, \quad a_1 = 0.421, \quad e_1 = 0.088 \\ \Delta_0 = 1.163, \quad \Delta_1 = 1.364, \quad w_1 = 1.273$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0.158	0.631	3.1
0.321	0.841	3.2
0.479	0.934	
21.0	0.931	

(Zu Tabelle 68.)

$$k_{1m} + k_{2m}w_m = 3.3, \quad k_1 = 3.2, \\ k_2w_m = 0.12, \quad w_m = 1.445, \quad V = 96$$

(Zu Tabelle 69.)

$$k_{1m} + k_{2m}w_m = 3.1, \quad k_1 = 3.0, \\ k_2w_m = 0.083, \quad w_m = 1.423, \quad V = 97$$

Tabelle 70.

$$a = 0.6047, \quad a_1 = 0.464, \quad e_1 = 0.141 \\ \Delta_0 = 1.383, \quad \Delta_1 = 1.705, \quad w_1 = 1.326$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0.158	0.650	2.9
0.317	0.910	3.3
23.0	0.998	

$$k_{1m} + k_{2m}w_m = 3.0, \quad k_1 = 2.9, \\ k_2w_m = 0.14, \quad w_m = 1.480, \quad V = 95$$

III. Äthylenglykol.

1. Versuche in wasserarmer Ameisensäure.

a) Ohne Katalysator, $w_0 = 0.127$.

Tabelle 71.

$$a = 0.1764, \quad a_1 = 0.132, \quad e_1 = 0.045 \\ \Delta_0 = 0.403, \quad \Delta_1 = 0.505, \quad w_1 = 0.172$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2'w_m$
0.154	0.382	2.5	—
0.308	0.520	2.3	2.0 ⁶
0.975	0.650		
16.0	0.650		

$$w_m = 0.270, \quad k_1' = 1.7, \quad k_2'w_m' = 0.27, \quad w_m' = 0.453, \quad V = 87$$

Tabelle 72.

$$a = 0.2613, \quad a_1 = 0.183, \quad e_1 = 0.078 \\ \Delta_0 = 0.596, \quad \Delta_1 = 0.775, \quad w_1 = 0.205$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2'w_m$
0.154	0.567	2.6	—
0.317	0.745	2.2	1.8
0.638	0.870	1.8	1.6
0.962	0.935		
26.0	0.935		

$$w_m = 0.359, \quad k_1'm + k_2'mw_m = 1.7, \quad k_1' = 1.5, \quad k_2'w_m' = 0.22, \quad w_m' = 0.506, \quad V = 87$$

Tabelle 73.

$$a = 0.2726, \quad a_1 = 0.197, \quad e_1 = 0.076 \\ \Delta_0 = 0.622, \quad \Delta_1 = 0.795, \quad w_1 = 0.203$$

⁶ Es wurde hier und bei der Veresterung des Glyzerins stufenweiser Reaktionsverlauf angenommen, also daß die Zunahme der Δ , wenn diese gleich oder größer als $2\Delta_0$ — beim Glyzerin als $3\Delta_0$ — geworden sind, nur mehr durch Veresterung des Glykolmonoformins — beim Glyzerin (nach Veresterung der beiden primären Alkoholgruppen) des 1,3-Glyzerindiformins — zustande kommt.

(Zu Tabelle 73.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.154	0.525	2.4	—
0.308	0.705	2.1	1.8
0.638	0.860	1.9	1.8
0.963	0.915		
50.0	0.915		

$$w_m = 0.345, k_1' m + k_2' m w_m = 1.8, k_1' = 1.4, k_2' w_m' = 0.45, w_m' = 0.487, V = 75$$

Tabelle 74.

$$a = 0.2977, a_1 = 0.232, e_1 = 0.066$$

$$\Delta_0 = 0.679, \Delta_1 = 0.830, w_1 = 0.193$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.148	0.605	2.5	—
0.298	0.840	2.3	2.1
0.627	1.000	2.0	1.8
4.0	1.060		

$$w_m = 0.359, k_1' m + k_2' m w_m = 2.0, k_1' = 1.6, k_2' w_m' = 0.43, w_m' = 0.527, V = 78$$

b) Mit Katalysator, $w_0 = 0.101$.

Tabelle 75.

$$a = 0.2819, a_1 = 0.046, e_1 = 0.236, c = 0.00851$$

$$\Delta_0 = 0.643, \Delta_1 = 1.200, w_1 = 0.337, \Delta_{\text{HCl}} = 0.019$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.150	0.530	5.5	—
0.308	0.602	4.8	4.2
48.3	0.622		

$$w_m = 0.455, k_1' = 3.5, k_2' w_m' = 0.70, w_m' = 0.585, V = 83$$

Tabelle 76.

$$a = 0.3693, a_1 = 0.055, e_1 = 0.315, c = 0.00851$$

$$\Delta_0 = 0.843, \Delta_1 = 1.580, w_1 = 0.416, \Delta_{\text{HCl}} = 0.019$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.154	0.713	5.4	—
0.308	0.800	4.5	3.5
0.633	0.835		
18.6	0.835		

$$w_m = 0.576, k_1' = 3.0, k_2' w_m' = 0.47, w_m' = 0.748, V = 87$$

2. Versuche in wasserreicherer Ameisensäure, $w_0 = 1.185$.

Tabelle 77.

$$a = 0.0998, a_1 = 0.075, e_1 = 0.025$$

$$\Delta_0 = 0.228, \Delta_1 = 0.285, w_1 = 1.210$$

(Zu Tabelle 68.)

$$k_{1m} + k_{2m}w_m = 3.3, \quad k_1 = 3.2, \\ k_2w_m = 0.12, \quad w_m = 1.445, \quad V = 96$$

(Zu Tabelle 69.)

$$k_{1m} + k_{2m}w_m = 3.1, \quad k_1 = 3.0, \\ k_2w_m = 0.083, \quad w_m = 1.423, \quad V = 97$$

Tabelle 70.

$$a = 0.6047, \quad a_1 = 0.464, \quad e_1 = 0.141 \\ \Delta_0 = 1.383, \quad \Delta_1 = 1.705, \quad w_1 = 1.326$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0.158	0.650	2.9
0.317	0.910	3.3
23.0	0.998	

$$k_{1m} + k_{2m}w_m = 3.0, \quad k_1 = 2.9, \\ k_2w_m = 0.14, \quad w_m = 1.480, \quad V = 95$$

III. Äthylenglykol.

1. Versuche in wasserarmer Ameisensäure.

a) Ohne Katalysator, $w_0 = 0.127$.

Tabelle 71.

$$a = 0.1764, \quad a_1 = 0.132, \quad e_1 = 0.045 \\ \Delta_0 = 0.403, \quad \Delta_1 = 0.505, \quad w_1 = 0.172$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2'w_m$
0.154	0.382	2.5	—
0.308	0.520	2.3	2.0 ⁶
0.975	0.650		
16.0	0.650		

$$w_m = 0.270, \quad k_1' = 1.7, \quad k_2'w_m' = 0.27, \quad w_m' = 0.453, \quad V = 87$$

Tabelle 72.

$$a = 0.2613, \quad a_1 = 0.183, \quad e_1 = 0.078 \\ \Delta_0 = 0.596, \quad \Delta_1 = 0.775, \quad w_1 = 0.205$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2'w_m$
0.154	0.567	2.6	—
0.317	0.745	2.2	1.8
0.638	0.870	1.8	1.6
0.962	0.935		
26.0	0.935		

$$w_m = 0.359, \quad k_1'm + k_2'mw_m = 1.7, \quad k_1' = 1.5, \quad k_2'w_m' = 0.22, \quad w_m' = 0.506, \quad V = 87$$

Tabelle 73.

$$a = 0.2726, \quad a_1 = 0.197, \quad e_1 = 0.076 \\ \Delta_0 = 0.622, \quad \Delta_1 = 0.795, \quad w_1 = 0.203$$

⁶ Es wurde hier und bei der Veresterung des Glycerins stufenweiser Reaktionsverlauf angenommen, also daß die Zunahme der Δ , wenn diese gleich oder größer als $2\Delta_0$ — beim Glycerin als $3\Delta_0$ — geworden sind, nur mehr durch Veresterung des Glykolmonoformins — beim Glycerin (nach Veresterung der beiden primären Alkoholgruppen) des 1,3-Glyzerindiformins — zustande kommt.

(Zu Tabelle 73.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.154	0.525	2.4	—
0.308	0.705	2.1	1.8
0.638	0.860	1.9	1.8
0.963	0.915		
50.0	0.915		

$$w_m = 0.345, k_1' m + k_2' w_m = 1.8, k_1' = 1.4, k_2' w_m' = 0.45, w_m' = 0.487, V = 75$$

Tabelle 74.

$$a = 0.2977, a_1 = 0.232, e_1 = 0.066$$

$$\Delta_0 = 0.679, \Delta_1 = 0.830, w_1 = 0.193$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.148	0.605	2.5	—
0.298	0.840	2.3	2.1
0.627	1.000	2.0	1.8
4.0	1.060		

$$w_m = 0.359, k_1' m + k_2' w_m = 2.0, k_1' = 1.6, k_2' w_m' = 0.43, w_m' = 0.527, V = 78$$

b) Mit Katalysator, $w_0 = 0.101$.

Tabelle 75.

$$a = 0.2819, a_1 = 0.046, e_1 = 0.236, c = 0.00851$$

$$\Delta_0 = 0.643, \Delta_1 = 1.200, w_1 = 0.337, \Delta_{HCl} = 0.019$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.150	0.530	5.5	—
0.308	0.602	4.8	4.2
48.3	0.622		

$$w_m = 0.455, k_1' = 3.5, k_2' w_m' = 0.70, w_m' = 0.585, V = 83$$

Tabelle 76.

$$a = 0.3693, a_1 = 0.055, e_1 = 0.315, c = 0.00851$$

$$\Delta_0 = 0.843, \Delta_1 = 1.580, w_1 = 0.416, \Delta_{HCl} = 0.019$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.154	0.713	5.4	—
0.308	0.800	4.5	3.5
0.633	0.835		
18.6	0.835		

$$w_m = 0.576, k_1' = 3.0, k_2' w_m' = 0.47, w_m' = 0.748, V = 87$$

2. Versuche in wasserreicherer Ameisensäure, $w_0 = 1.185$.

Tabelle 77.

$$a = 0.0998, a_1 = 0.075, e_1 = 0.025$$

$$\Delta_0 = 0.228, \Delta_1 = 0.285, w_1 = 1.210$$

(Zu Tabelle 77.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.154	0.190	1.9	—
0.313	0.265	1.6	1.3
0.633	0.350	1.6	1.5
1.900	0.385		
21.0	0.390		

$$w_m = 1.267, k_1' m + k_2' m w_m = 1.4, k_1' = 1.3, k_2' w_m' = 0.055, w_m' = 1.319, V = 96$$

Tabelle 78.

$$a = 0.1104, a_1 = 0.085, e_1 = 0.025$$

$$\Delta_0 = 0.252, \Delta_1 = 0.310, w_1 = 1.210$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.154	0.238	2.4	—
0.308	0.289	1.7	0.96
0.796	0.380	1.3	1.1
1.800	0.415		
26.0	0.415		

$$w_m = 1.276, k_1' m + k_2' m w_m = 1.0, k_1' = 0.88, k_2' w_m' = 0.12, w_m' = 1.335, V = 88$$

Tabelle 79.

$$a = 0.2049, a_1 = 0.124, e_1 = 0.081$$

$$\Delta_0 = 0.469, \Delta_1 = 0.654, w_1 = 1.266$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.171	0.421	2.3	—
0.329	0.536	1.9	1.5
0.975	0.676	1.6	1.4
7.0	0.696		

$$w_m = 1.375, k_1' m + k_2' m w_m = 1.5, k_1' = 1.3, k_2' w_m' = 0.18, w_m' = 1.490, V = 88$$

Tabelle 80.

$$a = 0.2219, a_1 = 0.181, e_1 = 0.041$$

$$\Delta_0 = 0.508, \Delta_1 = 0.602, w_1 = 1.226$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.163	0.508	2.3	—
0.488	0.768	1.8	1.6
0.979	0.838	1.3	1.2
1.483	0.878		
15.6	0.881		

$$w_m = 1.373, k_1' m + k_2' m w_m = 1.4, k_1' = 1.3, k_2' w_m' = 0.11, w_m' = 1.513, V = 92$$

Tabelle 81.

$$a = 0.2730, a_1 = 0.210, e_1 = 0.063$$

$$\Delta_0 = 0.623, \Delta_1 = 0.768, w_1 = 1.248$$

(Zu Tabelle 81.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.163	0.577	2.3	—
0.354	0.747	1.7	1.2
0.513	0.852	1.7	1.4
1.188	0.952	1.2	1.0
25.75	0.987		

$$w_m = 1.413, k_1' w_m + k_2' w_m w_m = 1.2, k_1' = 1.0, k_2' w_m' = 0.22, w_m' = 1.560, V = 82$$

Tabelle 82.

$$a = 0.3147, a_1 = 0.268, e_1 = 0.047$$

$$\Delta_0 = 0.720, \Delta_1 = 0.827, w_1 = 1.232$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.158	0.618	2.0	—
0.350	0.918	1.8	1.7
0.508	0.968	1.4	1.2
0.667	1.028	1.3	1.1
25.6	1.193		

$$w_m = 1.430, k_1' w_m + k_2' w_m w_m = 1.3, k_1' = 1.0, k_2' w_m' = 0.25, w_m' = 1.551, V = 81$$

Tabelle 83.

$$a = 0.3934, a_1 = 0.191, e_1 = 0.203$$

$$\Delta_0 = 0.900, \Delta_1 = 1.363, w_1 = 1.388$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.158	0.614	2.0	—
0.317	0.879	1.8	1.6
0.496	1.034	1.7	1.6
0.663	1.092	1.6	1.4
18.2	1.202		

$$w_m = 1.579, k_1' w_m + k_2' w_m w_m = 1.5, k_1' = 1.3, k_2' w_m' = 0.23, w_m' = 1.741, V = 85$$

Tabelle 84.

$$a = 0.4078, a_1 = 0.329, e_1 = 0.079$$

$$\Delta_0 = 0.932, \Delta_1 = 1.112, w_1 = 1.264$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.175	0.872	2.1	—
0.342	1.180	1.9	1.7
0.521	1.280	1.6	1.3
0.683	1.360	1.5	1.2
24.0	1.510		

$$w_m = 1.519, k_1' w_m + k_2' w_m w_m = 1.4, k_1' = 1.1, k_2' w_m' = 0.26, w_m' = 1.733, V = 81$$

Tabelle 85.

$$a = 0.4917, a_1 = 0.346, e_1 = 0.146$$

$$\Delta_0 = 1.124, \Delta_1 = 1.458, w_1 = 1.331$$

(Zu Tabelle 85.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.163	0.944	2.2	—
0.329	1.280	1.8	1.5
0.488	1.454	1.7	1.5
0.983	1.647	1.5	1.4
1.492	1.702		
15.0	1.702		

$$w_m = 1.605, k_1' m + k_2' m w_m = 1.5, k_1' = 1.2, k_2' w_m' = 0.28, w_m' = 1.857, V = 81$$

Tabelle 86.

$$a = 0.4975, a_1 = 0.326, e_1 = 0.172$$

$$\Delta_0 = 1.138, \Delta_1 = 1.530, w_1 = 1.356$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.158	0.910	2.0	—
0.313	1.185	1.6	1.1
0.496	1.470	1.6	1.4
0.992	1.682	1.5	1.4
18.0	1.740		

$$w_m = 1.622, k_1' m + k_2' m w_m = 1.3, k_1' = 1.1, k_2' w_m' = 0.16, w_m' = 1.871, V = 87$$

IV. Glyzerin.

1. Versuche in wasserarmer Ameisensäure.

a) ohne Katalysator.

Tabelle 87.

$$w_0 = 0.127$$

$$a = 0.1925, a_1 = 0.151, e_1 = 0.042$$

$$\Delta_0 = 0.439, \Delta_1 = 0.535, w_1 = 0.169$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.150	0.445	1.5	—
0.304	0.595	1.1	—
0.788	0.810	0.73	—
1.271	0.890	0.56	0.28
2.267	1.000	0.45	0.30
17.7	1.105		

$$w_m = 0.355, k_1' m + k_2' m w_m = 0.29, k_1' = 0.21, k_2' w_m' = 0.077$$

$$w_m' = 0.554, V = 74$$

Tabelle 88.

$$w_0 = 0.127$$

$$a = 0.2637, a_1 = 0.205, e_1 = 0.058$$

$$\Delta_0 = 0.602, \Delta_1 = 0.735, w_1 = 0.185$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0.154	0.580	1.4	—
0.304	0.800	1.1	—
0.796	1.050	0.66	—
1.292	1.220	0.56	0.42
21.0	1.500		

$$w_m = 0.417, k_1' = 0.30, k_2' w_m' = 0.12, w_m' = 0.682, V = 71$$

b) mit Katalysator.

Tabelle 89.

$$w_0 = 0.101$$

$$a = 0.1885, \quad a_1 = 0.035, \quad e_1 = 0.154, \quad c = 0.00851$$

$$\Delta_0 = 0.430, \quad \Delta_1 = 0.800, \quad \Delta_{\text{HCl}} = 0.019, \quad w_1 = 0.255$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2'w_m$
0.146	0.467	2.6	—
0.296	0.608	2.1	1.6
0.783	0.768	1.7	1.5
1.783	0.805		
27.0	0.805		

$$w_m + 0.381, \quad k_1'm + k_2'mw_m = 1.6, \quad k_1' = 1.2, \quad k_2'w_m' = 0.43, \\ w_m' = 0.508, \quad V = 69$$

Tabelle 90.

$$w_0 = 0.101$$

$$a = 0.2704, \quad a_1 = 0.074, \quad c_1 = 0.197, \quad c = 0.00851$$

$$\Delta_0 = 0.617, \quad \Delta_1 = 1.085, \quad \Delta_{\text{HCl}} = 0.019, \quad w_1 = 0.298,$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2'w_m$
0.150	0.730	2.7	—
0.304	0.925	2.1	1.5
0.625	1.060	1.4	1.1
1.263	1.155	1.1	0.85
17.0	1.210		

$$w_m = 0.519, \quad k_1'm + k_2'mw_m = 1.1, \quad k_1' = 0.76, \quad k_2'w_m' = 0.34, \\ w_m' = 0.687, \quad V = 69$$

2. Versuche in wasserreicher Ameisensäure, $w_0 = 1.185$.

Tabelle 91.

$$a = 0.0847, \quad a_1 = 0.071, \quad e_1 = 0.014$$

$$\Delta_0 = 0.194, \quad \Delta_1 = 0.226, \quad w_1 = 1.199$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' + k_2'w_m$
0.250	0.244	1.1	—
0.496	0.319	0.85	—
0.738	0.367	0.74	—
1.242	0.428	0.63	0.46
1.750	0.439	0.48	0.29
2.750	0.478	0.42	0.30
22.0	0.514		

$$w_m = 1.286, \quad k_1'm + k_2'mw_m = 0.35, \quad k_1' = 0.29, \quad k_2'w_m' = 0.065 \\ w_m' = 1.377, \quad V = 81$$

Tabelle 92.

$$a = 0.1139, \quad a_1 = 0.068, \quad e_1 = 0.046$$

$$\Delta_0 = 0.260, \quad \Delta_1 = 0.365, \quad w_1 = 1.231$$

(Zu Tabelle 92.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_1'w_m$
0.246	0.260	1.0	—
0.493	0.365	0.79	—
0.733	0.430	0.71	—
1.225	0.478	0.53	0.27
1.644	0.530	0.52	0.37
52.0	0.615		

$w_m = 1.327, k_1'm + k_2'mw_m = 0.32, k_1' = 0.25, k_2'w_m = 0.074,$
 $w'_m = 1.435, V = 77$

Tabelle 93.

$a = 0.1629, a_1 = 0.145, e_1 = 0.018$ $\Delta_0 = 0.372, \Delta_1 = 0.413, w_1 = 1.203$			
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2'w_m$
0.250	0.504	1.2	—
0.492	0.650	0.91	—
0.738	0.730	0.76	—
0.983	0.750	0.60	0.13
1.229	0.780	0.52	0.17
2.229	0.882	0.40	0.23
16.5	1.010		

$w_m = 1.371, k_1'm + k_2'mw_m = 0.18, k_1' = 0.15, k_2'w_m = 0.031$
 $w'_m = 1.538, V = 83$

Tabelle 94.

$a = 0.2465, a_1 = 0.195, e_1 = 0.052$ $\Delta_0 = 0.564, \Delta_1 = 0.682, w_1 = 1.237$			
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2'w_m$
0.254	0.636	1.0	—
0.496	0.851	0.83	—
0.763	0.952	0.66	—
1.254	1.090	0.53	—
1.750	1.161	0.45	0.24
3.750	1.329	0.36	0.28
75.0	1.390		

$w_m = 1.465, k_1'm + k_2'mw_m = 0.26, k_1' = 0.18, k_2'w_m = 0.085$
 $w'_m = 1.748, V = 67$

Tabelle 95.

$a = 0.2925, a_1 = 0.229, e_1 = 0.064$ $\Delta_0 = 0.669, \Delta_1 = 0.815, w_1 = 1.249$			
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2'w_m$
0.246	0.715	1.0	—
0.500	1.025	0.88	—
0.746	1.165	0.75	—
1.263	1.325	0.60	0.38
2.996	1.535	0.45	0.36

(Zu Tabelle 95.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2'w_m$
6·279	1·605	—	—
72·0	1·605	—	—

$w_m = 1·505$, $k_1'm + k_2'mw_m = 0·37$, $k_1' = 0·23$, $k_2'w_m' = 0·14$
 $w_m' = 1·816$, $V = 62$.

Tabelle 96.

$w_0 = 1·185$			
$a = 0·3993$, $a_1 = 0·284$, $e_1 = 0·116$			
$\Delta_0 = 0·913$, $\Delta_1 = 1·177$, $w_1 = 1·300$			
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2'w_m$
0·258	0·939	0·95	—
0·513	1·326	0·79	—
0·767	1·520	0·67	—
1·767	1·812	0·43	0·25
2·767	1·985	0·38	0·26
18·0	2·185		

$w_m = 1·662$, $k_1'm + k_2'mw_m = 0·26$, $k_1' = 0·18$, $k_2'w_m' = 0·08$
 $w_m' = 2·047$, $V = 68$.

C. Versuche bei 15°.

Tertiärer Butylalkohol.

1. Versuche in wasserarmer Ameisensäure, $w_0 = 0·128$.

a) ohne Katalysator.

Tabelle 97.

$a = 0·1950$, $a_1 = 0·189$		
$\Delta_0 = 0·441$, $\Delta_1 = 0·428$, $\Delta_1 = 0·128$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0·170	0·082	0·67
0·513	0·237	0·93
0·873	0·303	0·95
1·377	0·323	0·75
1·398	0·356	

$$k_{1m} + k_{2m}w_m = 0·84, \quad k_1 = 0·65, \\ k_2w_m = 0·19, \quad w_m = 0·180, \quad V = 78$$

Tabelle 98.

$a = 0·1972$, $a_1 = 0·195$, $e_1 = 0·002$		
$\Delta_0 = 0·446$, $\Delta_1 = 0·450$, $w_1 = 0·130$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0·170	0·085	0·73
0·507	0·194	0·72
0·850	0·281	0·88
1·372	0·315	0·80
48·0	0·342	

$$k_{1m} + k_{2m}w_m = 0·77, \quad k_1 = 0·60, \\ k_2w_m = 0·17, \quad w_m = 0·177, \quad V = 78$$

Tabelle 99.

$a = 0·3138$, $a_1 = 0·309$		
$\Delta_0 = 0·709$, $\Delta_1 = 0·698$, $w_1 = 0·128$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0·178	0·129	0·71
0·515	0·300	0·75
0·858	0·397	0·77
1·368	0·483	0·94
1·443	0·509	
16·0	0·509	

$$k_{1m} + k_{2m}w_m = 0·76, \quad k_1 = 0·53, \\ k_2w_m = 0·23, \quad w_m = 0·197, \quad V = 70$$

Tabelle 100.

$a = 0·4079$, $a_1 = 0·401$, $e_1 = 0·007$		
$\Delta_0 = 0·922$, $\Delta_1 = 0·938$, $w_1 = 0·135$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2w_m$
0·343	0·255	0·62
0·860	0·520	0·76
1·377	0·600	0·78
48·0	0·660	

$$k_{1m} + k_{2m}w_m = 0·70, \quad k_1 = 0·51, \\ k_2w_m = 0·19, \quad w_m = 0·225, \quad V = 73$$

Tabelle 101.

$a = 0.4085,$	$a_1 = 0.399$	
$\Delta_0 = 0.923,$	$\Delta_1 = 0.902,$	$w_1 = 0.128$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.177	0.162	0.63
0.857	0.515	0.65
1.373	0.645	0.75
2.383	0.715	
23.5	0.712	
$k_{1m} + k_{2m} w_m = 0.67, k_1 = 0.40,$		
$k_2 w_m = 0.27, w_m = 0.231, V = 75$		

b) mit Katalysator.

Tabelle 102.

$a = 0.1847,$	$a_1 = 0.140,$	$e_1 = 0.045,$	$c = 0.00697$
$\Delta_0 = 0.417,$	$\Delta_1 = 0.535,$	$\Delta_{\text{HCl}} = 0.016,$	$w_1 = 0.173$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$	
0.170	0.112	2.07	
0.513	0.182	1.95	
0.850	0.205		
4.5	0.202		
$k_{1m} + k_{2m} w_m = 2.03, k_1 = 1.56, k_2 w_m = 0.47, w_m = 0.203, V = 77$			

Tabelle 103.

$a = 0.1998,$	$a_1 = 0.172,$	$e_1 = 0.028,$	$c = 0.00697$
$\Delta_0 = 0.452,$	$\Delta_1 = 0.530,$	$w_1 = 0.156,$	$\Delta_{\text{HCl}} = 0.016$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$	
0.178	0.145	1.83	
0.522	0.240	1.72	
0.865	0.265	1.66	
26.0	0.275		
$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.78, k_1 = 1.39, k_2 w_m = 0.39, w_m = 0.198, V = 78$			

Tabelle 104.

$a = 0.3087$	$a_1 = 0.268,$	$e_1 = 0.041,$	$c = 0.00697$
$\Delta_0 = 0.698.$	$\Delta_1 = 0.805,$	$\Delta_{\text{HCl}} = 0.016,$	$w_1 = 0.169$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$	
0.177	0.225	1.76	
0.520	0.370	1.54	
0.863	0.420	1.56	
1.360	0.440		
18.0	0.440		
$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.64, k_1 = 1.29, k_2 w_m = 0.35, w_m = 0.237, V = 78$			

Tabelle 105.

$$w_0 = 0.128$$

$$a = 0.3904, \quad a_1 = 0.370, \quad e_1 = 0.021, \quad c = 0.00697$$

$$\Delta_0 = 0.882, \quad \Delta_1 = 0.945, \quad \Delta_{\text{HCl}} = 0.016, \quad w_1 = 0.149$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.177	0.295	1.48
0.520	0.550	1.56
0.875	0.630	1.73
13.8	0.650	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1.53, \quad k_1 = 1.24, \quad k_2 w_m = 0.29, \quad w_m = 0.239, \quad V = 81$$

2. Versuche in wasserreicher Ameisensäure, $w_0 = 1.162$.

Tabelle 106.

$$a = 0.2019, \quad a_1 = 0.201, \quad e_1 = 0.001$$

$$\Delta_0 = 0.457, \quad \Delta_1 = 0.460, \quad w_1 = 1.163$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.248	0.082	0.48
0.855	0.190	0.42
1.858	0.300	0.50
3.49	0.340	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 0.44, \quad k_1 = 0.33,$$

$$k_2 w_m = 0.11, \quad w_m = 1.206, \quad V = 75$$

Tabelle 107.

$$a = 0.2988, \quad a_1 = 0.292,$$

$$\Delta_0 = 0.677, \quad \Delta_1 = 0.660, \quad w_1 = 1.162$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.253	0.122	0.54
0.752	0.212	0.37
1.505	0.360	0.46
3.000	0.450	
19.0	0.450	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 0.42, \quad k_1 = 0.27,$$

$$k_2 w_m = 0.15, \quad w_m = 1.217, \quad V = 64$$

Tabelle 108.

$$a = 0.3924, \quad a_1 = 0.395, \quad e_1 = 0.003$$

$$\Delta_0 = 0.895, \quad \Delta_1 = 0.902, \quad w_1 = 1.165$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.253	0.138	0.43
0.760	0.348	0.46
2.105	0.508	0.34
17.0	0.628	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 0.40, \quad k_1 = 0.28,$$

$$k_2 w_m = 0.12, \quad w_m = 1.254, \quad V = 71$$

Tabelle 109.

$$a = 0.3959, \quad a_1 = 0.395$$

$$\Delta_0 = 0.896, \quad \Delta_1 = 0.893, \quad w_1 = 1.162$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0.245	0.137	0.44
0.748	0.312	0.40
1.848	0.497	0.38
6.0	0.622	

$$k_{1m} + k_{2m} w_m = 0.40, \quad k_1 = 0.28,$$

$$k_2 w_m = 0.12, \quad w_m = 1.244, \quad V = 69$$

D. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

I. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt.

Ordnet man die Mittelwerte der Versuchsreihen mit tertiärem Butylalkohol nach steigenden Wasserkonzentrationen, so erhält man:

1. Versuche bei 25°.

$$w_m = 0.185 - 0.220$$

Tabelle Nr.		1	2	3	4	5	6	Mittelwerte
w_m		0.185	0.187	0.194	0.203	0.213	0.220	0.200
$k_1 + k_2 w_m$	{							
	gef.	2.8	2.6	2.5	2.4	2.4	2.1	2.5
	ber.	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
k_1	{							
	gef.	2.2	2.0	1.8	1.7	1.7	1.5	1.8
	ber.	1.8 ₂	1.8 ₂	1.8 ₁	1.8 ₀	1.7 ₈	1.7 ₇	

$$w_m = 1.205 - 1.377$$

Tabelle Nr.		12	14	21	20	17	16	13
w_m		1.205	1.210	1.216	1.225	1.226	1.229	1.230
$k_1 + k_2 w_m$	{							
	gef.	1.5	1.6	1.5	1.3	1.3	1.5	1.4
	ber.	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
k_1	{							
	gef.	1.1	1.3	1.1	1.0	1.1	1.3	1.1
	ber.	1.03	1.03	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02

Tabelle Nr.		18	19	15	22	25	23	26
w_m		1.230	1.239	1.249	1.249	1.252	1.253	1.253
$k_1 + k_2 w_m$	{							
	gef.	1.6	1.3	1.2	1.4	1.3	1.3	1.5
	ber.	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
k_1	{							
	gef.	1.4	1.1	0.90	1.0	1.0	1.0	1.0 ₅
	ber.	1.02	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.00

Tabelle Nr.		27	24	28	29	30	32	33
w_m		1.261	1.268	1.275	1.284	1.295	1.302	1.313
$k_1 + k_2 w_m$	{							
	gef.	1.3	1.2	1.6	1.5	1.4	1.4	1.2
	ber.	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
k_1	{							
	gef.	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	0.76
	ber.	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	0.99	0.98

Tabelle Nr.		37	31	38	35	34	36	Mittelwerte
w_m		1.322	1.334	1.334	1.339	1.349	1.377	1.271
$k_1 + k_2 w_m$	{							
	gef.	1.1	1.2	1.2	1.0	1.0	1.0	1.3
	ber.	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.2	
k_1	{							
	gef.	0.73	0.88	0.83	0.69	0.71	0.81	1.0
	ber.	0.98	0.97	0.97	0.97	0.97	0.96	

2. Versuche bei 15°.

$$w_m = 0.176 - 0.230$$

Tabelle Nr.		98	97	99	100	101
w_m		0.177	0.180	0.197	0.225	0.231
$k_1 + k_2 w_m$	{					
	gef.	0.77	0.84	0.76	0.70	0.67
	ber.	0.78	0.77	0.76	0.75	0.74
k_1	{					
	gef.	0.60	0.65	0.53	0.51	0.40
	ber.	0.54	0.54	0.53	0.52	0.52

Mittelwerte: 0.202, 0.76, 0.54

$$w_m = 1.206 - 1.254$$

Tabelle Nr.		106	107	109	108
w_m		1.206	1.217	1.244	1.254
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	0.44	0.42	0.40	0.40
	ber.	0.42	0.42	0.42	0.42
k_1	gef.	0.33	0.27	0.28	0.28
	ber.	0.29 ₃	0.29 ₃	0.28 ₈	0.28 ₇

Mittelwerte: 1.230, 0.42, 0.29

Die berechneten Werte sind mit den folgenden, für Stunden und Briggsche Logarithmen zwischen $w = 0.2$ und 1.4 gültigen Intrapolationformeln gewonnen:

$$\text{Für } 25^\circ \frac{1}{k_1 + k_2 w_m} = 0.3311 + 0.3447 w; \quad \frac{1}{k_1} = 0.4725 + 0.4151 w.$$

$$\text{Für } 15^\circ \frac{1}{k_1 + k_2 w_m} = 1.105 + 1.048 w; \quad \frac{1}{k_1} = 1.590 + 1.510 w.$$

Die so berechneten Werte stimmen mit den gefundenen innerhalb der sehr großen Fehlergrenzen überein.

Eine analoge Zusammenstellung der Mittelwerte der Versuchsreihen mit Isopropylalkohol ergibt:

$$w_m = 0.246 - 0.337$$

Tabelle Nr.		40	39	42	41	44	43	Mittelwerte
w_m		0.246	0.268	0.297	0.307	0.334	0.337	0.298
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	3.5	3.7	3.5	4.0	3.2	3.6	3.6
	ber.	3.6 ₃	3.6 ₂	3.6 ₀	3.6 ₀	3.5 ₈	3.5 ₈	—
k_1	gef.	3.3	3.4	3.3	3.7	2.9	3.3	3.3 ₂
	ber.	3.3 ₄	3.3 ₃	3.3 ₂	3.3 ₂	3.3 ₁	3.3 ₁	—

$$w_m = 1.250 - 1.480$$

Tabelle Nr.		48	49	53	50	52	54	55	51	57
w_m		1.250	1.257	1.291	1.298	1.303	1.306	1.309	1.315	1.353
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	2.7	3.0	3.0	2.8	2.8	3.3	3.3	3.1	3.3
	ber.	3.1 ₀	3.1 ₀	3.0 ₉	3.0 ₈	3.0 ₈	3.0 ₈	3.0 ₈	3.0 ₈	3.0 ₆
k_1	gef.	2.7	3.0	2.8	2.8	2.8	3.2	3.3	3.0	3.0
	ber.	3.0 ₁	3.0 ₀	2.9 ₉	2.9 ₉	2.9 ₉	2.9 ₉	2.9 ₉	2.9 ₉	2.9 ₈

Tabelle Nr.		59	61	60	56	58	69	64	62
w_m		1.366	1.366	1.367	1.378	1.384	1.423	1.427	1.435
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	3.1	3.1	3.1	3.1	3.0	3.1	2.8	3.1
	ber.	3.0 ₅	3.0 ₅	3.0 ₅	3.0 ₅	3.0 ₅	3.0 ₃	3.0 ₃	3.0 ₂
k_1	gef.	3.1	3.0	3.0	3.0	2.8	3.0	2.8	3.0
	ber.	2.9 ₈	2.9 ₇	2.9 ₇	2.9 ₇	2.9 ₇	2.9 ₆	2.9 ₅	2.9 ₅

Tabelle Nr.		66	63	68	65	67	70	Mittelwerte
	w_m	1.442	1.443	1.445	1.450	1.458	1.480	1.372
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	3.1	3.1	3.3	3.0	2.9	3.0	3.0 ₅
	ber.	3.0 ₂	3.0 ₂	3.0 ₃	3.0 ₃	3.0 ₁	3.0 ₁	—
k_1	gef.	3.0	3.1	3.2	3.0	2.9	2.9	2.9 ₇
	ber.	2.9 ₅	2.9 ₅	2.9 ₅	2.9 ₅	2.9 ₄	2.9 ₄	—

Die, wie man sieht, mit den gefundenen gut übereinstimmenden berechneten Werte sind nach den für 25°, Stunden und Briggsche Logarithmen zwischen $w = 0.2$ bis 1.5 gültigen Intrapulationsformeln:

$$\frac{1}{k_1 + k_2 w} = 0.2639 + 0.04656 w \text{ und } \frac{1}{k_1} = 0.2914 + 0.03307 w$$

ermittelt.

In analoger Weise erhält man für Äthylenglykolmonoformin zwischen $w = 0.4$ und 1.9

$$\frac{1}{k_1 + k_2 w} = 0.4303 + 0.1944 w \text{ und } \frac{1}{k_1} = 0.5450 + 0.2032 w$$

und für 1,3-Glyzerindiformin zwischen $w = 0.5$ und 2.0

$$\frac{1}{k_1 + k_2 w} = 2.380 + 0.6432 w \text{ und } \frac{1}{k_1} = 3.343 + 0.8140 w.$$

Berechnet man mit diesen Formeln die „Konstanten“ für $w = 0.298$ und 1.372 und setzt die für $w = 0.298$ ermittelten = 100%, so erhält man:

(CH ₃) ₃ COH					(CH ₃) ₂ CHOH			
w_m	$k_1 + k_2 w$	%	k_1	%	$k_1 + k_2 w$	%	k_1	%
0.298	2.31	100	1.68	100	3.6	100	3.32	100
1.372	1.24	54	0.96	57	3.05	85	2.97	89

HCO ₂ CH ₂ CH ₂ OH					(HCO ₂ CH ₂) ₂ CHOH			
w_m	$k'_1 + k'_2 w$	%	k'_1	%	$k'_1 + k'_2 w$	%	k'_1	%
0.298	2.0	100	1.6	100	0.39	100	0.28	100
1.372	1.4	70	1.2	75	0.31	79	0.22	80

Der Wassereinfluß ist somit am größten beim tertiären Butylalkohol, am kleinsten bei den beiden sekundären Alkoholen, beim primären liegt er ungefähr in der Mitte: Eine Erhöhung des mittleren Wassergehaltes von 0.30 auf 1.37 Mole im Liter drückt die Konstanten beim tertiären Alkohol um 46%, bzw. 43% herab, bei den beiden sekundären Alkoholen um 15 und 21%, bzw. 11 und 20%, beim primären um 30, bzw. 25%.

Der Unterschied in der verzögernden Wirkung des Wassers auf die Geschwindigkeit der Veresterung von verschiedenen Alkoholen in der gleichen Säure ist also größer als der bei der Geschwindigkeit der Selbstveresterung von verschiedenen Säuren im gleichen Alkohol. Unterschiede bestehen bekanntlich auch im letzteren Falle, da z. B. bei der Selbstveresterung der Fettsäuren in Glycerin bei 183° Wasserzusatz eine kleine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten bewirkt, bei der Anissäure, der Phenyllessigsäure, den Oxybenzoesäuren und den Naphthoesäuren dagegen eine kleine Verringerung⁷. Noch viel geringer sind die Unterschiede in der verzögernden Wirkung des Wassers auf die durch eine fremde starke Säure katalysierte Veresterungsgeschwindigkeit von verschiedenen Säuren im gleichen Alkohol, schon deshalb, weil die von diesen herrührenden Wasserstoffionen hier überhaupt keine Rolle spielen, wohl aber bei der Selbstveresterung und der Einfluß des Wasserzusatzes auf den Dissoziationsgrad der schwächeren zu veresternden Säure viel größer ist als auf den der starken Katalysatorsäure.

Im vorliegenden Falle nun, wo es sich stets um die gleiche Säure, dagegen um verschiedene Alkohole handelt, kann eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration durch den Wasserzusatz überhaupt keine Rolle für die Erklärung des verschiedenen Einflusses des letzteren spielen, abgesehen davon, daß diese Änderung, wenn die Zahl der Wassermolekeln, die auf eine Ameisensäuremolekel entfallen, von 0·01 auf 0·05 erhöht wird, nicht allzu bedeutend sein dürfte.

Wohl aber kann die Veresterung der verschiedenen Alkohole durch die Wasserstoffionen, deren Hydrate und Alkoholate verschieden beschleunigt werden und die Lage des Gleichgewichtes zwischen den beiden letzteren wird außer von den Konzentrationen auch noch von der Natur der Alkohole abhängen. Ein Einfluß der Konzentration des letzteren auf die Wasserwirkung ließ sich allerdings nicht mit Sicherheit erkennen.

Nach der Hypothese von H. Goldschmidt⁸, wonach die verzögernde Wirkung des Wassers bei der Veresterung von Säuren in Alkoholen darauf beruht, daß ersteres die katalytisch wirksamen Alkoholwasserstoffkomplexionen in unwirksame H_3O^+ -Ionen überführt, müßte mit steigender Alkoholkonzentration unter sonst gleichen Bedingungen die verzögernde Wirkung des Wassers abnehmen. Nun ist diese beim tertiären Butylalkohol, wie erwähnt, am größten. Ordnet man die in wasserreicherer Ameisensäure mit letzterem erhaltenen „Konstanten“ nach steigenden Werten der im Mittel vorhandenen Alkoholkonzentrationen (a_m), so erhält man die nachfolgende Zusammenstellung: Die „korrigierten“

⁷ Vgl. A. Kailan und A. Brabbée, Monatsh. f. Ch. 50 (1928), 179.

⁸ Z. f. phys. Ch. 60 (1907), 728.

Konstanten sind mit obigen Intrapolationsformeln auf $w = 1.243$ reduziert, um den etwa durch die steigende mittlere Wasserkonzentration hervorgerufenen Gang auszuschalten.

a_m	w_m	$k_1 + k_2 w_m$		k_1		Zahl der Versuche
		gef.	korr.	gef.	korr.	
0.066	1.243	1.4 ₂	1.4 ₂	1.1 ₄	1.1 ₄	10
0.178	1.256	1.3 ₃	1.3 ₄	1.0 ₁	1.0 ₂	6
0.287	1.298	1.4 ₂	1.4 ₅	1.0 ₁	1.0 ₃	5
0.447	1.339	1.0 ₈	1.1 ₃	0.76	0.79	6

Von einem ansteigenden Gang der korrigierten $k_1 + k_2 w_m$ -Werte, wie er zu erwarten wäre, wenn wirklich mit steigender Alkoholkonzentration die verzögernde Wirkung des Wassers geringer würde, kann also keine Rede sein, eher läßt sich ein absteigender Gang erkennen. Dieser tritt bei den k_1 korr. noch etwas deutlicher hervor, was davon herrührt, daß hier und bei den meisten anderen untersuchten Alkoholen mit steigender Konzentration der letzteren der im Gleichgewicht veresterte Anteil, also das Verhältnis $k_1 : k_1 + k_2 w_m$, etwas kleiner wird.

Die Sicherheit aller Schlußfolgerungen wird allerdings durch die starke Streuung der gefundenen „Konstanten“ beeinträchtigt.

II. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Natur des Alkohols.

Von den hier untersuchten primären, sekundären und tertiären Alkoholen verestert der Isopropylalkohol, also ein sekundärer Alkohol, entschieden am raschesten. Ihm zunächst kommt, wenigstens in sehr wasserarmer Ameisensäure, der tertiäre Butylalkohol, dessen $k_1 + k_2 w$, bzw. k_1 bei $w = 0.3$ nur mehr 64%, bzw. 51%, bei $w = 1.37$ 41%, bzw. 32% von den entsprechenden Werten des Isopropylalkohols erreichen. Der Übergang vom sekundären zum tertiären Alkohol verringert somit die Geschwindigkeitskonstanten der Esterbildung auf etwa die Hälfte, bzw. ein Drittel.

Das Monoformin des Glykols, also ein primärer Alkohol, verestert bei $w = 0.3$ etwas langsamer, bei $w = 1.37$ etwas rascher als der tertiäre Butylalkohol oder nur ungefähr halb so rasch wie der Isopropylalkohol. Es wird daher durch die „sterische“ Wirkung der HCO_2CH_2 -Gruppe an dem die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatom die geschwindigkeitssteigernde Wirkung des Überganges in einen primären Alkohol weitaus überkompensiert.

Ersetzt man im Isopropylalkohol die CH_3 - durch HCO_2CH_2 -Gruppen, so erhält man das symmetrische Glyzerindiformin. Seine $k_1 + k_2 w$ sind 9–10mal, seine k_1 12–13mal kleiner als die des Isopropylalkohols.

Ersetzen wir umgekehrt im Glykolmonoformin die HCO_2CH_2 - durch die CH_3 -Gruppe, so erhalten wir den Äthylalkohol. Da nun Ersatz von zwei HCO_2CH_2 - durch zwei CH_3 -Gruppen an dem die OH-Gruppe tragenden C-Atom eine Erhöhung der Konstanten auf das 9—13fache verursacht, so sollte, wenn jeder der beiden Ersätze einzeln die gleiche relative Wirkung hätte, Ersatz nur einer HCO_2CH_2 -Gruppe durch Methyl eine Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstanten auf das 3—3 $\frac{1}{2}$ fache hervorrufen. Bei den disubstituierten Benzoesäuren wurde indessen gefunden, daß ihre Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten mit Chlorwasserstoff als Katalysator, wenn man sie in Vielfachen von jenen der Benzoesäure ausdrückt, kleiner sind als das Produkt der ebenso ausgedrückten Konstanten der betreffenden Monosubstituenten⁹. Gilt dies auch im vorliegenden Falle, so würde der Ersatz einer HCO_2CH_2 - durch eine CH_3 -Gruppe an dem die OH-Gruppe tragenden C-Atom die Konstanten höchstens verdreifachen und man käme demnach für Äthylalkohol in Ameisensäure mit einem mittleren Wassergehalt von 0·3 Molen im Liter bei 25° zu einem Wert für $k_1 + k_2w$ von höchstens 6 für Stunden und Briggsche Logarithmen. Daher könnte sich nach 10 Minuten nur etwa 90% der veresterbaren Menge tatsächlich verestert haben. Da aber, wie eingangs erwähnt, nach dieser Zeit bereits praktisch vollständige Veresterung beobachtet wurde, so dürfte die Veresterungsgeschwindigkeitskonstante eher größer als 6 sein. Wäre sie etwa gleich 8, so wären nach 10 Minuten bereits 96% verestert und der Unterschied gegen vollständige Veresterung würde dann bereits innerhalb der möglichen Messungsfehler liegen.

III. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Chlorwasserstoff.

Ein Vergleich der mit und ohne Chlorwasserstoff ausgeführten Versuchsreihen ergibt:

Alkohol	Versuchstemp.	$c \cdot 10^5$	$w_m \cdot 10^3$	$k_1 + k_2w_m$	$\frac{U}{c}$	k_1	k_1/c	$\frac{k_1 + k_2w_m}{c}$
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	25°	0	200	2·5	—	1·8	—	—
		851	229	4·9	289	3·8	447	576
		962	231	5·4	308	4·0	416	549
	15°	0	202	0·76	—	0·54	—	—
		697	219	1·75	143	1·37	197	251
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	25°	0	298	3·6	—	3·3	—	—
		745	270	6·5	387	6·5	872	872
		857	305	7·2	420	6·8	793	840
$\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	25°	0	493	1·9	—	1·5 ₅	—	—
		851	667	3·9	248	3·3	388	458
$(\text{HCO}_2\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$	25°	0	618	0·36	—	0·26	—	—
		851	598	1·4	122	1·0	118	165

U bedeutet den Überschuß der mit Salzsäure erhaltenen $k_1 + k_2w_m$ über die ohne Salzsäure für gleiche mittlere Wasserkonzentration berechneten.

⁹ Vgl. Monatsh. f. Ch. 28 (1907), 486, 599, 887; 48 (1927), 434; 50 (1928), 175.

Aus obigem erkennt man, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten durch 0·0085 Mole Chlorwasserstoff pro Liter beim Glyzerindiformin vervierfacht, bei den übrigen Alkoholen verdoppelt werden. Dieser Unterschied fällt auf, da er die Grenzen der möglichen Versuchsfehler übersteigt. Er würde darauf hinweisen, daß der „sterische“ Einfluß bei der katalysierten Veresterung von Alkoholen in Säuren weniger wirksam ist als bei der nicht katalysierten. Dagegen scheint zu sprechen, daß, wie erwähnt, die „Konstanten“ der drei anderen Alkohole durch Salzsäure ungefähr im gleichen Verhältnisse erhöht werden, so daß sich die $k_1 + k_2 w_m$ beim Glykolmonoformin, dem Isopropyl- und dem tertiären Butylalkohol mit 0·0085 Molen Chlorwasserstoff wie 1:1·27:1·85 verhalten gegen 1:1·15:1·80 ohne Katalysator.

Doch beziehen sich die ersteren Zahlen nicht auf den gleichen Wassergehalt. Reduziert man sie unter der Annahme, daß der Wassereinfluß auf die katalysierte Reaktion der gleiche ist wie auf die nicht katalysierte, auf $w_m = 0·305$, so erhält man 1:1·03:1·61. Die Unterschiede sind also tatsächlich bei der ersteren Reaktion kleiner als bei der letzteren, was wenigstens qualitativ mit dem Befunde beim Glyzerindiformin übereinstimmt.

Die Verhältnisse bei der Veresterung von Säuren in Alkoholen mit und ohne Katalysatorsäuren kann man nicht zum Vergleiche heranziehen, denn da kommt der „sterische“ Einfluß nur im ersteren Falle, wo die Dissoziation der zu veresternden Säure vernachlässigt werden kann, rein zum Ausdruck, nicht aber im letzteren Falle, wo natürlich auch die Stärke der zu veresternden Säure eine Rolle spielt, so daß ein Vergleich nur bei in dem betreffenden Alkohol ungefähr gleich stark dissoziierten Säuren möglich ist.

Soweit man bei der Größe der möglichen Versuchsfehler und den geringen Unterschieden in den vorhandenen Chlorwasserstoffkonzentrationen urteilen kann, nehmen die $k_1 + k_2 w_m$ und die k_1 etwas langsamer, die Überschüsse (U) der ersteren gegenüber den bei den ohne Katalysator angestellten Versuchsreihen erhaltenen Koeffizienten etwas rascher als die Chlorwasserstoffkonzentrationen zu.

IV. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstanten des tertiären Butylalkohols.

Durch Erhöhung der Temperatur von 15° auf 25° werden bei der Selbstveresterung des tertiären Butylalkohols bei einem Wassergehalte von 0·30 bzw. 1·37 Molen pro Liter die $k_1 + k_2 w$ auf das 3·27 bzw. 3·15fache, die k_1 auf das 3·42 bzw. 3·51fache erhöht. Als mittlerer Temperaturkoeffizient ergibt sich somit 3·2 für die $k_1 + k_2 w$ und 3·5 für die k_1 .

Für die durch n_{100} bis n_{140} Chlorwasserstoff katalysierte Reaktion findet man für 0.22 Mole Wasser pro Liter je nachdem, ob man die geringe Abweichung von der Proportionalität mit der Salzsäurekonzentration berücksichtigt oder nicht, bei den $k_1 + k_2w$ Erhöhung auf das 2.4- bzw. 2.2fache, bei den k_1 Erhöhung auf das 2.5- bzw. 2.3fache. Der Temperaturkoeffizient scheint also hier kleiner zu sein als bei der Selbstveresterung, doch übersteigen die Abweichungen kaum die Grenzen der Meßgenauigkeit.

V. Die Grenzen der Veresterung.

Unter den Versuchsbedingungen werden tertiärer Butylalkohol — dieser auch bei 15° — und Glyzerindiformin zu 70–80%, Glykolmonoformin zu 80–90% und Isopropylalkohol zu 92–100%, somit nur letzterer innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit vollständig verestert.

Diese Grenzen sind beim Glykolmonoformin sicher reell, da das Glykoldiformin in Ameisensäure nur Einfachmolekeln bildet, sie scheinen aber auch in den anderen Fällen reell zu sein und nicht nur durch teilweise Assoziation der betreffenden Ester in Ameisensäure vorgetäuscht, so daß dann nicht die k_1 , sondern die $k_1 + k_2w$ die Veresterungskoeffizienten darstellen würden.

Gegen die Annahme einer teilweisen Assoziation spricht die Verwendung eines so stark dissoziierenden Mediums wie Ameisensäure, weiters daß darin, wie oben gezeigt wurde, Ameisensäureäthylester und Glykoldiformin das einfache Molekulargewicht haben, schließlich, daß sich mit wachsender Esterkonzentration bei den durch Chlorwasserstoff katalysierten Versuchsreihen mit tertiärem Butylalkohol bei 15° ebenso wie mit Äthylenglykolmonoformin bei 25° eine Zunahme der V , also eine Abnahme der vermeintlichen Assoziation zeigt. In anderen Fällen zeigen die V überhaupt keinen Gang oder es ist — und dies trifft bei der Mehrzahl der Versuchsreihen zu — wohl ein abfallender Gang vorhanden, doch ist er zu gering. So nehmen bei den Versuchsreihen mit tertiärem Butylalkohol in wasserreicherer Ameisensäure bei 25° die V nur von 77% auf 70% ab, wenn die Anfangskonzentration des Alkohols und damit auch ungefähr die im Gleichgewicht vorhandene Konzentration seines Esters verzehnfacht wird¹⁰.

Nun muß aber der veresterte Bruchteil (V) um so kleiner sein, je größer unter sonst gleichen Verhältnissen die im Gleichgewicht vorhandene Wassermenge ist. Da letztere mit der Konzentration des entstandenen Esters und diese mit der Anfangskonzentration des Alkohols wächst, war das mit steigenden Werten der letzteren bei der Mehrzahl der Versuchsreihen beobachtete Absinken der V auch dann zu erwarten, wenn die Veresterungsgrenzen reell und nicht bloß durch Assoziation vorgetäuscht waren.

Um zu zeigen, daß zum Unterschiede vom letzteren Falle dann der beobachtete Gang der V von der zu erwartenden Größe

¹⁰ Die Darstellung von Glyzerintriformin, um dessen Molekulargewicht in Ameisensäure messen zu können, gelang nicht. Auch Raymond Delaby und Pierre Dubois [Compt. rend. 187 (1928), 767] konnten nur ein Mono- und die beiden Diformine darstellen.

ist, werden nachstehend die Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{e_{\infty} \cdot w_{\infty}}{s_{\infty} \cdot a_{\infty}}$ mitgeteilt, wobei unter e_{∞} , w_{∞} , s_{∞} , a_{∞} die im Gleichgewichte bei den oben erwähnten mit tertiärem Butylalkohol, 25° und $w_0 = 1.185$ ausgeführten Versuchsreihen vorhandenen Ester-, Wasser-, Säure- und Alkoholmole pro Liter angegeben werden. Die Berechnung der s_{∞} erfolgte mit Berücksichtigung der bei der Reaktion verbrauchten Säuremolekeln unter der sehr nahe zutreffenden Annahme, daß das spezifische Gewicht der Lösung $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 1.2115$, also gleich dem einer 1.185 Mole Wasser im Liter enthaltenden Ameisensäure bleibt, unabhängig davon, ob darin 0.06 oder 0.6 Mole tertiärer Butylalkohol pro Liter aufgelöst werden. Die K' sind die Dissoziationskonstanten der Bimolekeln des Esters, falls nur solche neben den Monomolekeln vorhanden und die Veresterungsgrenzen nur durch Assoziation vorgetäuscht sind.

Zahl der Versuche:	3	7	6	3	2	6
$a \cdot 10^3$	63—75	117—124	344—252	331—365	465—481	597—611
e_{∞}	0.053	0.101	0.183	0.258	0.340	0.421
w_{∞}	1.238	1.286	1.368	1.443	1.525	1.606
s_{∞}	25.69	25.57	25.29	25.02	24.75	24.48
a_{∞}	0.015	0.022	0.064	0.100	0.133	0.180
V	77	82	74	72	72	70
K	0.170	0.231	0.155	0.149	0.157	0.153
K'	0.0335	0.1135	0.0810	0.0891	0.1175	0.1123

Der Gang der K ist, wenn überhaupt vorhanden, doch weniger ausgeprägt als der der V . Wäre bei den Versuchsreihen mit $a = 0.597—0.611$ $V = 71$ statt 70 gewesen, so wäre $K = 0.166$, also ungefähr der mit den Versuchsreihen mit den kleinsten a gefundene Wert. Es ist also tatsächlich der Gang der V von der unter der Annahme, daß die gefundenen Grenzen der Esterbildung reell sind, zu erwartenden Größe. Als Mittelwert der K findet man unter Berücksichtigung der Zahl der Versuche 0.175. Die K' zeigen, wenigstens bei Einbeziehung des ersten Wertes, ein sehr starkes Ansteigen.

Werden ungefähr äquimolekulare Mengen von verschiedenen Säuren und Alkoholen vermischt, so schwanken bekanntlich die K nur zwischen 2 und 9¹¹. Es fällt nun auf, daß im vorliegenden Falle Werte von K beobachtet werden, die etwa zehnmal so klein sind als die untere bei äquimolekularen Mengen beobachtete Grenze. Dies kann wohl nur so erklärt werden, daß praktisch reine Ameisensäure viel stärker assoziiert ist als mit der äquivalenten Menge je von Ester und Wasser vermischte und Ester und Wasser — allerdings auch Alkohol — nur im vorliegenden

¹¹ Allerdings geben auch Essigsäure und Äthylalkohol bei voneinander stark verschiedenen Konzentrationen nach Stefan P o z n a n s k i (Roczniki Chemji 8, [1928], 377; nach Ch. Zentralbl. 1929, I. 470) zwischen 1.0 und 6.8 schwankende K -Werte.

Fälle, nicht aber in letzterem Gemische praktisch nur als Einfachmolekeln vorhanden sind.

Die starke Assoziation reiner Ameisensäure ist längst — z. B. aus ihrer Oberflächenspannung¹² — bekannt.

Als Mittelwert der Versuchsreihen mit tertiärem Butylalkohol in Ameisensäure von $w = 0.101$ bei 25° ohne Katalysator erhält man für $K = 0.038$. Aus den Versuchsreihen mit Isopropylalkohol in Ameisensäure mit $w_0 = 0.101$ bzw. 1.185 erhält man $K = 0.246$ bzw. 2.37 , also 7–14 mal größere Werte als beim tertiären Butylalkohol, was auffallend ist.

Bei beiden Alkoholen sind die K in fast wasserfreier Ameisensäure wesentlich (5–10 mal) kleiner als in wasserreicherer, was wohl durch die größere Assoziation der ersteren zu erklären sein dürfte.

Zusammenfassung.

Die Veresterungsgeschwindigkeiten von tertiärem Butylalkohol, Isopropylalkohol, Äthylenglykolmonoformin und symmetrischem Glyzerindiformin in Ameisensäure von 0.1 und 1.2 Molen Wasser zu Versuchsbeginn, in ersterer auch mit Chlorwasserstoff als Katalysator, werden bei 25° — beim tertiären Butylalkohol auch bei 15° — durch Messung der Zunahme der Gefrierpunktserniedrigungen ermittelt und die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen mit Gegenreaktion erhaltenen Koeffizienten $k_1 + k_2w$ durch Intrapolationsformeln als Funktionen des Wassergehaltes der Ameisensäure dargestellt.

Die Erhöhung des letzteren von 0.3 auf 1.37 Mole pro Liter drückt die $k_1 + k_2w$ beim tertiären Butylalkohol um 46%, bei den beiden sekundären Alkoholen, dem Isopropylalkohol und dem 1,3-Glyzerindiformin, um 15 bzw. 21% und beim Glykolmonoformin, also einem primären Alkohol, um 30% herab.

Unter den Versuchsbedingungen werden tertiärer Butylalkohol und 1,3-Glyzerindiformin zu 70–80%, Glykolmonoformin zu 80–90% und Isopropylalkohol zu 92–100% verestert.

Die Koeffizienten des tertiären Butylalkohols und des Glykolmonoformins sind ungefähr gleich groß, aber nur etwa halb so groß wie die des Isopropylalkohols. Die Koeffizienten des letzteren übertreffen die des 1,3-Glyzerindiformins rund um das Zehnfache. An dem das Hydroxyl tragenden C-Atom wirkt also Ersatz beider CH_3 - durch HCO_2CH_2 -Gruppen sehr stark verzögernd, Ersatz nur eines Methyls durch letztere Gruppe noch immer so stark verzögernd, daß dadurch die dem Übergange des sekundären in den primären Alkohol entsprechende Beschleunigung überkompensiert wird.

¹² Vgl. Walden, Z. f. phys. Chem. 66, 395.

Bei der katalysierten Veresterung von Alkoholen in Ameisensäure scheint die sterische Wirkung weniger hervortreten als bei der Selbstveresterung, denn durch n_{120} Chlorwasserstoff werden die Koeffizienten des Glycerindiformins vervierfacht, die der anderen Alkohole verdoppelt. Erhöhung der Temperatur von 15° auf 25° läßt die $k_1 + k_2w$ beim tertiären Butylalkohol auf das 3·2fache — mit Chlorwasserstoff als Katalysator nur auf das 2·4fache — ansteigen.

Über die Einwirkung von Ferrocyankalium auf Silber und auf einige schwerlösliche Silberverbindungen

Von

Ernst Beutel und Artur Kutzlnigg

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1929)

Zweck der vorliegenden Arbeit war zunächst, im Anschluß an die Arbeiten von Beutel über die Löslichkeit von fein verteiltem Gold in Ferrocyankalium¹ und über die Zusammensetzung der ferrocyankalischen Goldbäder² die entsprechenden Verhältnisse in bezug auf Silber zu untersuchen und im besonderen die Wirkungsweise des ferrocyankalischen Silbersudes³ sowie der in der Praxis verwendeten ferrocyankalischen Bäder für galvanische Versilberung aufzuklären, welche ja durch die Vermeidung des giftigen Cyankaliums von Wichtigkeit sind. Weiterhin sollte dann untersucht werden, in welcher Weise Kaliumferrocyanid auf Silberhalogenide und andere schwerlösliche Silberverbindungen einwirken kann.

Aus der Literatur geht lediglich hervor, daß sich Silberchlorid mit Kaliumferrocyanid zu Ag_4FeCy_6 ⁴ bzw. $\text{KAg}_3\text{FeCy}_6$ ⁵ umsetzt, ferner daß Silbercyanid in Ferrocyankali löslich ist⁶.

I. Ferrocyankalium und metallisches Silber.

Das zu den Versuchen benötigte fein verteilte Silber wurde durch Reduktion von etwa zehntelnormalem Silbernitrat mit Hydrazinhydrat hergestellt. Das in heftiger Reaktion sich bildende Metall wurde durch Auskochen mit Wasser gereinigt und stellte nach dem Trocknen bei 140° ein feinkörniges graugelbes Pulver dar.

Zu einem Vorversuche wurden 0.1 g des so erhaltenen Silbers in einem Rundkolben mit 50 cm³ einer achtermolaren Kaliumferrocyanidlösung übergossen, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und mehrere Stunden im Luftstrom gekocht. Da Kohlendioxyd, wie aus verschiedenen Literaturangaben hervorgeht, von etwa 80° an Blutlaugensalz unter Blausäureabspaltung zu zer-

¹ Beutel, Ztschr. f. anorg. Ch. 78, 155.

² Beutel, Ztschr. f. angew. Ch. XXV, 955.

³ s. Beutel, Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung (Braumüller, Wien und Leipzig, 2. Aufl., 1925).

⁴ Valenta, Chem. Ztg. 40, (1916).

⁵ Bonino, Gazz. chim. ital. 51, II (1921), 261.

⁶ Glassfort und Napier, Phil. Mag. 25 (1844).

legen vermag, wurde der durchgeschickte Luftstrom mittels Natronkalks und Kalilauge gewaschen.

Nach dem ersten Aufkochen begann sich die Lösung zu trüben, infolge Bildung eines Eisenhydroxydniederschlages. Schwacher Blausäuregeruch war wahrzunehmen. Beim Einleiten der entweichenden Gase in Silbernitratlösung entstand ein käsiger Niederschlag von Cyansilber.

Das bei diesem und den folgenden Versuchen entstehende Eisenhydroxyd war äußerst feinpulverig, setzte sich schwer ab und war von lehmgelber bis schmutzigbrauner Farbe. Der Niederschlag konnte in einigen Fällen auch durch ein Barytfilter nicht zurückgehalten werden und hielt hartnäckig Blutlaugensalz zurück. Beim Waschen lief auch das Hydroxyd leicht durch das Filter.

Im Filtrat wurde Silber durch Schwefelwasserstoff sowie durch Abscheidung auf Kupfer nachgewiesen. Der letztere Nachweis erwies sich als sehr empfindlich. Bei größeren Mengen schied sich schon in der Kälte ein grauer Überzug auf dem eingetauchten Kupferdraht ab, während bei geringeren Mengen (etwa 0.0001 g in 5 cm³) erst nach kurzem Kochen ein glänzender Überzug entstand.

Die Lösung reagierte alkalisch. Ferricyanion war nicht vorhanden.

Um die vermutete Bildung von Kaliumsilbercyanid nachzuweisen, war es zunächst notwendig, das überschüssige Blutlaugensalz zu entfernen. Es wurde daher die Silber enthaltende Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, in welchem Kaliumsilbercyanid zum Unterschied von Ferrocyankalium löslich ist. Der alkoholische Auszug hinterließ beim Verdunsten einen weißen, feinkristallinen Rückstand, der noch etwas durch Eisenoxyd verunreinigt war.

Die elektroanalytische Silberbestimmung ergab bei einer Einwage von 0.0164 g 0.0066 g Ag, entsprechend 40.24%. Ferner gaben 0.0232 g Einwage 0.0235 g AgCy, entsprechend 19.67% CN. Daraus ergibt sich das Verhältnis 1 Ag : 2.02 CN. Da auch die dem Kaliumsilbercyanid zukommenden Oktaeder mikroskopisch festzustellen waren, ist erwiesen, daß es sich um dieses Salz handelt.

Das Ergebnis der quantitativen Versuche ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Der Silbergehalt der Lösung wurde stets durch Elektroanalyse bestimmt. Zur Bestimmung des Eisens wurde der aus ungelöstem Silber und Eisenhydroxyd bestehende Niederschlag vor dem vollständigen Auswaschen mit heißer, verdünnter Schwefelsäure digeriert und sodann mit Ammoniak in flockiger, auswaschbarer Form gefällt, wobei die geringe gebildete Berlinerblaumenge wieder zersetzt wurde. Die Eisenbestimmung erfolgte dann nach abermaliger Lösung in Schwefelsäure teils oxydimetrisch und teils gravimetrisch.

	Dauer in St.	Einwage	gel. Menge Ag	g Fe	Konz. d. Bl.-S.	cm ³	% Ag/St.
I	6½	0·3154 g	0·0130 g	0·0134	53 g/L	50	0·63
II	12	0·1608	0·0145	0·0074	26·5	100	0·75
III	10	0·1031	0·0102	0·0252	17·6	100	1·23
IV	28¾	4·4960	0·2120	0·0800	121·—	150	0·16
V	7	0·1244	0·0249	—	53·—	50	2·4

Man sieht zunächst, daß die gelösten Mengen der Konzentration des Blutlaugensalzes umgekehrt proportional sind.

Bei Versuch V wurde anstatt des Glaskolbens eine Platinschale verwendet und in diesem Falle das verdampfende Wasser ersetzt. Gegenüber Versuch I war bei gleicher Konzentration in Prozentstunden ausgedrückt rund das Vierfache gelöst. Das Platin scheint also die Lösung zu beschleunigen.

Um den Verlauf der Reaktion bei höherer Temperatur zu untersuchen, wurden Versuche im Autoklaven bei 150°, 250° und 320° vorgenommen. Es konnten jedoch hier nur Spuren von Silber in der Lösung nachgewiesen werden. Wie Versuche mit reinen Blutlaugensalzlösungen unter denselben Umständen zeigten, spielen sekundäre Vorgänge hier eine Rolle, die zur Entstehung unlöslicher Eisencyanverbindungen führen.

Die bei den oben angeführten Versuchen ausgeschiedenen Eisenmengen waren sehr wechselnd und mit dem gelösten Silber in keinen molaren Zusammenhang zu bringen. Die von Beutel (l. c.) aufgefundene, für Gold geltende Gleichung:

$$3 \text{ Au} + \text{K}_4\text{FeCy}_6 + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 3 \text{ KAuCy}_2 + \text{Fe(OH)}_3 + \text{KOH}$$

läßt sich hier also nicht ohne weiteres übertragen, zumal immer mehr Eisen vorhanden war, als diesem analogen Schema entspräche.

Nun zeigen Blindversuche, daß Blutlaugensalzlösungen unter denselben Bedingungen gleichfalls, wenn auch langsamer, Eisenhydroxyd abscheiden, wobei Blausäure entweicht. Es konnte hier zunächst eine Zersetzung unter dem Einfluß des Lichtes in Frage kommen, über welche Reaktion einige Angaben zu finden waren⁷, die sich aber auf gewöhnliche Temperatur bezogen. Um den Einfluß einer Belichtung bei Siedetemperatur festzustellen, wurde ein Versuch ausgeführt, der weiter unten beschrieben ist.

Was eine Einwirkung des Luftsauerstoffes auf Blutlaugensalzlösungen betrifft, so liegen Beobachtungen von gerichtschemischer Seite vor, die sich auf die Möglichkeit der Blausäurebildung bei analytischen Operationen beziehen, wobei durch das an sich ungiftige Kaliumferrocyanid Cyankalium vorgetäuscht werden könnte.

⁷ Matuschek, Chem. Ztg. 1901; Haber, Ztschr. f. Elektrochemie 11, 846; Forster, Journ. chem. Soc. 89 (1906), 912; Baudisch und Baß, Ber. d. deutschen chem. Ges. 54, 413, 55, 2663; Baur, Helv. chim. acta, 5, (1925), 633; Rossi und Bocchi, Gazz. chim. ital. 55 (1926), 876.

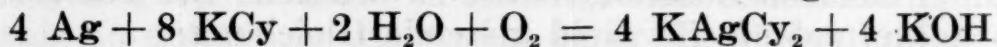
Nach R. Otto, Ausmittlung der Gifte⁸, wurde „bereits vor längerer Zeit“ nachgewiesen, daß neutrale Lösungen von Kaliumferrocyanid beim Durchleiten eines Luftstromes schon bei gewöhnlicher Temperatur geringe Mengen Blausäure abgeben. Das Auftreten von Blausäure beim Kochen einer Blutlaugensalzlösung im Luftstrom wies Fresenius⁹ nach. Bildung von Eisenhydroxyd wird dabei nicht erwähnt, vermutlich weil dieses leicht kolloid auftritt und sich dadurch der unmittelbaren Beobachtung entzieht. Doch kann man z. B. schon bei heftigem Kochen einer Blutlaugensalzlösung in einer flachen Schale rotes Eisenhydroxyd beobachten.

Zwei vorgenommene quantitative Versuche hatten das folgende Ergebnis:

1. 5.2 g Ferrocyanid, gelöst in 100 cm³ H₂O, wurden durch 2 Stunden bei gleichzeitigem Durchleiten eines Luftstromes im Kochen erhalten. Die entweichende Blausäure wurde in Silbernitrat aufgefangen. Das Gewicht des getrockneten Silbercyanides betrug 0.0187 g. Zur Bestimmung des Eisens wurde der abfiltrierte und gut gewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst und nach Reinhard titriert. Der Verbrauch an Permanganat entsprach 0.00253 g Fe. Die Lösung reagierte alkalisch. Aus den obigen Zahlen ergäbe sich ein Verhältnis von 1 Fe zu 3.08 CN.

2. Derselbe Versuch wurde nun bei Lichtabschluß vorgenommen. Die entsprechenden Werte waren: 0.00314 g Fe und 0.0197 g AgCy.

Aus den beiden Versuchen geht hervor, daß sich die Löslichkeit des Silbers in Kaliumferrocyanid auf die Löslichkeit in dem daraus bei Erhitzung im Luftstrom entstehenden Cyankalium zurückführen läßt nach der bekannten Gleichung:



sowie daß eine Lichtwirkung bei Siedetemperatur nicht in Betracht kommen kann.

Wenn, wie oben gefunden wurde, die ausgeschiedenen Eisenhydroxymengen der Menge des gelösten Silbers nicht entsprechen, so erklärt sich das dadurch, daß das entstandene Cyankalium beim Kochen mit Wasser Blausäure abgibt, die durch den Luftstrom mitgeführt wird und für die Lösung des Silbers verlorengeht.

Eine Lösung des Silbers geht jedoch auch schon in der Kälte vor sich.

Es wurden z. B. 0.25 g mit 150 cm³ der m/8-Ferrocyanidlösung übergossen und im offenen Kolben drei Tage im Lichte stehen gelassen. Im Gegensatz zu der parallel aufgestellten reinen Lösung zeigten sich Flocken von Eisenhydroxyd und es war gelöstes Silber nachzuweisen.

Ferner wurden von elektrolytischen Bestimmungen herrührende, in dünner Schicht auf einer Platinschale niedergeschlagene Silbermengen mit derselben Lösung behandelt. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle.

⁸ Zitiert nach Lenz, Ztschr. f. anal. Ch. 23, 116.

⁹ Fresenius, Ztschr. f. anal. Ch. 36, 740.

	Einwage	Gelöst Ag	Menge Blutl.-Salz	Zeit	Bemerkung
1.	0·0043	0·0028	50 cm ³ m/8	48 St.	Im Dunkeln
2.	0·0032	0·0018	50 cm ³ ges. Lsg.	5	
3.	0·0014	0·0014	50 cm ³ ges. Lsg.	15	
4.	0·0026	0·0026	50 cm ³ m/8	2	Bei 80°

Die Reaktion der Lösung war in allen Fällen neutral. Eisenhydroxyflocken waren nicht vorhanden. Die Lösung war jedoch etwas getrübt und zeigte den Tyndalleffekt, so daß das Vorhandensein von kolloidem Eisenhydroxyd angenommen werden kann.

Interessant war das Verhalten gegenüber kolloidem Silber.

Die Silbersolen wurden nach „Ostwald, Praktikum der Kolloidchemie“, durch Reduktion äußerst verdünnter Silbernitratlösungen mittels Hydrazins hergestellt.

1. 100 cm³ eines vielfarbenen Hydrosols, mit 5 cm³ m/8-Ferrocyankaliumlösung versetzt, änderte die Farbe innerhalb von 2½ Stunden über Grüngelb und Kreß in Lichtgelb. (Die Eigenfarbe des Blutlaugensalzes war hier wie auch später zu vernachlässigen.)

2. 25 cm³ stark kreßgelben Soles und 2 cm³ gesättigte K₄FeCy₆-Lösung: In 5 Minuten nach vorhergehendem Umschlag nach Ziegelrot Entfärbung und klare Lösung.

3. Auf Zusatz von 5 cm³ derselben Lösung in 2½ Minuten Entfärbung.

4. Grünes Sol mit 3 cm³ m/8-Lösung: Umschlag über Weinrot und Kreß nach Bläßgelb. Die Lösung opalisiert.

5. 100 cm³ eines vielen Soles mit 50 cm³ m/8-Blutlaugensalz versetzt: zunächst grün, schließlich schwachgelb, opalisierend.

Bei Zusatz von Cyankalium erfolgt augenblicklich Entfärbung. Es zeigt sich hier also die langsamere Einwirkung des gelben Blutlaugensalzes, das, nach den durchlaufenen Farben zu schließen, zunächst den Dispersitätsgrad vergrößert.

Ferner wurden auch Versuche mit photographischen Negativen vorgenommen. Beim Baden der Platten in einer konzentrierten Lösung ist schon nach wenigen Minuten gelöstes Silber nachzuweisen und auch die Wirkung unmittelbar zu beobachten, die natürlich je nach Art des Negativs verschieden sein kann.

Das gelbe Blutlaugensalz läßt sich somit, wie an praktischen Beispielen erprobt wurde, als milder Abschwächer für verschleierte und überbelichtete Platten verwenden, vermöge seiner unmittelbaren, wenn auch geringen Lösekraft, während bei dem Farmerischen Abschwächer das Silber zunächst durch das rote Blutlaugensalz in Silberferrocyanid übergeführt und dieses dann in Natriumthiosulfat sich löst.

Angeführt sei schließlich noch eine Anwendung des gelben Blutlaugensalzes in der Photographie, die seit längerer Zeit bekannt war und offenbar empirisch gefunden wurde. Es handelt sich um den Zusatz von Ferrocyankali zu Entwicklern, der einerseits kontrastreichere Negative und Beseitigung von Schleiern, andererseits eine Beschleunigung der Entwicklung erzielen soll¹⁰.

Soweit es sich nun um die Beseitigung von Schleiern, Klärung, handelt, läßt sich eine Erklärung leicht geben durch das Lösungsvermögen für Silber, worauf ja allgemein die Wirkung von Abschwächern beruht.

Auch bei diesen Fällen der Löslichkeit in der Kälte kann die Zersetzung des Blutlaugensalzes unter dem Einfluß der Bestrahlung mit Sonnenlicht keine oder eine nur untergeordnete Rolle spielen: denn, während eine mit Silberpulver versetzte Blutlaugensalzlösung, die im Dunkeln aufbewahrt wurde, bei Betrachtung nach einer Woche Eisenhydroxydflocken erkennen ließ, war die ebenso aufbewahrte Blindprobe klar geblieben.

Quantitative Beziehungen konnten infolge des kolloid auftretenden Eisenhydroxydes und dessen geringer Menge nicht festgestellt werden. Die gebräuchlichen Mittel zur Ausflockung versagten in diesem Fall oder konnten wegen Niederschlagsbildung mit dem im Überschuß vorhandenen Ferrocyankali nicht angewendet werden.

Möglicherweise handelt es sich aber bei Zimmertemperatur doch um eine direkte Lösung analog der für Gold bekannten Reaktion bei entsprechend geringerer Geschwindigkeit.

II. Silberferrocyanid und Ferrocyankalium.

1. Da im folgenden das Auftreten von Ferrocyansilber eine Rolle spielt, war es wünschenswert, die Löslichkeit dieser Verbindung, namentlich im Verhältnis zu den Silberhalogeniden, zu kennen. Diese relative Löslichkeit läßt sich in einfacher Art durch Messung der betreffenden Konzentrationsketten bestimmen. Die nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode erhaltenen Werte für die Ketten: $\text{Ag}/\text{Ag}'(n/10 \text{ AgNO}_3)$ gegen $\text{Ag}'(\text{AgCl})$, bzw. $\text{Ag}'(\text{AgBr})$, bzw. $\text{Ag}'(\text{Ag}_4\text{FeCy}_6)$ ergaben nun, daß die Löslichkeit des Silberferrocyanides zwischen derjenigen des Chlorides und des Bromides liegen muß, der letzteren aber viel näher kommt¹¹.

2. Aus einer vorläufigen Mitteilung von Smith¹² geht hervor, daß überschüssiges Blutlaugensalz auf das Silbersalz lösend wirkt. Diese Mitteilung bezog sich auf Dampfbadtemperatur.

¹⁰ Literatur: Lainer, Photo-Corr. 1888, 337; Himly, Photo-Corr. 1889, 160; Balagny, Lainer, Photo-Corr. 1891; Davidson, zit. nach Jahrbuch für Photogr. 1893, 407; Schmidt, „Kompodium der Photographie“, S. 146.

¹¹ Die Messungen wurden mit frdl. Erlaubnis des Herrn Pr. Dr. H. Paweck im Laboratorium der Lehrkanzel für technische Elektrochemie, Wien VI., Dreihufeisengasse, ausgeführt.

¹² Smith, Ztschr. f. anorg. Ch. 82, 63.

Es zeigte sich nun, daß der Niederschlag auch bei Zimmertemperatur in einem Überschuß von gesättigter Ferrocyankalilösung weitgehend löslich ist. Die so erhaltene Flüssigkeit war tiefbraun gefärbt, Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer Probe bewirkte Blaufärbung. Silber war durch Schwefelnatrium und durch Kupferdraht leicht nachzuweisen. Nach 24 Stunden begannen sich braune Eisenhydroxydflocken aus der Lösung abzuscheiden. Die Umsetzung erfolgt also wahrscheinlich zunächst unter Bildung von Ferrihydroxydsol und Kaliumsilbercyanid.

3. Es sei hier noch die Beobachtung angeführt, daß Silberferrocyanid in heißer, konzentrierter Salzsäure leicht löslich ist, entgegen der Bemerkung in Gmelin K r a u t s Handbuch, daß Salzsäure ohne Wirkung sei.

III. Silberchlorid und Kaliumferrocyanid.

Aus dem bisherigen geht bereits hervor, daß sich auch Chlorsilber in gelbem Blutlaugensalz lösen muß, u. zw.:

1. In verdünnten Lösungen in der Siedehitze zufolge der Gleichung: $\text{AgCl} + 2 \text{KCy} = \text{KAgCy}_2 + 2 \text{KCl}$ vermöge der unter Bildung von KCy erfolgenden Zersetzung des Ferrocyanides, ferner aber auch

2. in der Kälte bei Anwendung eines starken Überschusses konzentrierter Lösung, infolge seiner Umsetzung zu Silberferrocyanid.

Beides trifft in der Tat zu.

Beim Kochen im Luftstrom zeigt sich ebenso wie bei Silber, aber schon nach kürzerer Zeit, ein feiner brauner Niederschlag, der sich schwer absetzt. Die Umsetzung schreitet hier auch rascher fort. Es entweicht Blausäure, die Lösung besitzt alkalische Reaktion.

Chlorsilber, mit verdünnter Ferrocyanidlösung durch etwa 14 Tage digeriert, scheidet ebenfalls Flocken von Ferrihydroxyd ab, was bei einem Blindversuch nicht eintritt. Es ließe sich das aber auf Lösung des im Lichte daraus freigemachten Silbers zurückführen.

Chlorsilberhydrosol läßt sich leicht in der Kälte in Lösung bringen. Mit einem starken Überschuß von gesättigter Lösung war Silberchlorid ebenfalls, wie zu erwarten war, bei Zimmertemperatur in das lösliche Cyansilberkalium überzuführen, wobei kolloides Eisenhydroxyd entstand.

Interessant ist übrigens, daß Talbot (1839) bei den ersten Versuchen zu seiner „Kalotypie“ gelbes Blutlaugensalz „als ein, wenn auch unsicheres Fixiermittel“ verwendete, bevor er von Herschel auf das besser wirksame Natriumthiosulfat aufmerksam gemacht wurde.

Wirkungsweise des Silbersudes.

Bei dem von Beutel angegebenen ferrocyankalischen Silbersud¹³ handelt es sich um die Auflösung von Chlorsilber in einer zum Sieden erhitzten Lösung, die je 12 g gelbes Blutlaugensalz, Kochsalz und Pottasche sowie 1 g Salmiakgeist im Liter enthält.

Da die Umsetzung zwischen Chlorsilber und Ferrocyankalium allein bei den angegebenen Konzentrationen nur langsam und unvollständig verläuft, muß hier auch ein anderer Bestandteil des Sudes wirksam sein.

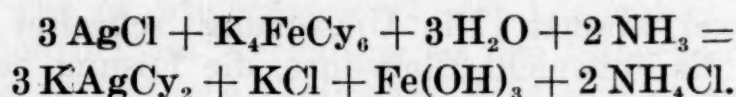
Versuche zeigten, daß Ammoniak und in geringerem Maße Kaliumkarbonat an der Reaktion beteiligt sind. Denn erst auf Zusatz von Ammoniak zu der die anderen Bestandteile enthaltenden heißen Lösung bildete sich Ferrihydroxyd in reichlicher Menge, u. zw. in flockiger, rostroter Form. In demselben Sinn wirkt die zugesetzte Pottasche, jedoch weniger rasch. Dem Kochsalz fällt jedenfalls die Rolle eines Leitsalzes zu.

Quantitative Bestimmung:

Das getrocknete Chlorsilber war nur schwer in Lösung zu bringen, besser dagegen das frisch gefällte Chlorid. Es wurde daher so vorgegangen, daß die in wenig Wasser gelöste Silbernitrateinwage mit überschüssigem Natriumchlorid gefällt und ohne vorherige Filtration mit dem heißen Sud versetzt wurde. Nach kurzem Aufkochen konnte das Eisenhydroxyd abfiltriert werden.

Das Eisen wurde durch Titration in salzsaurer Lösung nach Reinhard bestimmt. Den verbrauchten 12 cm³ Permanganat entsprachen 0.0759 g Fe. Die elektroanalytisch bestimmte, gelöste Silbermenge war 0.4320 g. Daraus ergibt sich das Verhältnis von 1 Fe zu 2.946 oder rund 3 Ag.

Es wird dadurch die nachfolgende Gleichung wahrscheinlich:



Die Pottasche kann dabei im selben Sinn wie das Ammoniak unter Bildung von Kaliumchlorid und Kohlensäure einwirken.

Ein anderer Kaliumchlorat enthaltender Silbersud wird bei F. Hartmann: „Das Färben der Metalle“ (Hartleben), S. 345, angegeben. Nach dieser Vorschrift wird eine Lösung von 60 g gelbem Blutlaugensalz (= $\frac{1}{7}$ Mol) und 40 g Kaliumchlorat (= $\frac{1}{3}$ Mol) im Liter mit 6 g Silberchlorid (= $\frac{1}{25}$ Mol) versetzt, vor Gebrauch zum Sieden erhitzt und filtriert.

Bei Herstellung dieses Sudes wurde, je nach den Umständen, einmal ein äußerst feinpulveriger Eisenhydroxydniederschlag, dann wieder ein grüner, schlammiger, Cyan enthaltender Niederschlag erhalten. Wie es sich zeigte, bildete sich Ferrihydroxyd bei Anwendung von vorher getrocknetem Silberchlorid, während frisch gefälltes Chlorsilber den erwähnten grünen Niederschlag

¹³ Beutel, Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung, S 50.

verursacht. Um dieses verschiedene Verhalten zu erklären, könnte man an die größere Löslichkeit und damit größere Reaktionsfähigkeit im frisch gefällten Zustand denken.

Kaliumchlorat und Kaliumferrocyanid wirken auch in kochender Lösung bei den angegebenen Konzentrationen nicht sichtbar aufeinander ein. Die Lösung bleibt klar, kolloides Eisenhydroxyd ist nicht wahrzunehmen. Aus diesem Grunde ist eine chemische Wirkung des Kaliumchlorates in dem in Frage kommenden Sud nicht wahrscheinlich.

Übrigens sind dieselben Verhältnisse (grüner Niederschlag) bei Ersatz des Chlorates durch Kaliumnitrat zu beobachten. Andere Oxydationsmittel wirken, im Gegensatz zu Kaliumchlorat, in der Hitze zersetzend ein unter Bildung eines Eisenhydroxydniederschlags, von Cyankalium und von Blausäure. Ein solches Verhalten zeigten beispielsweise alkalische Hypochloritlösung und Natriumperborat. Auf diese Weise ließen sich andere ferrocyanikalische Silbersude herstellen.

Das ferrocyanikalische Silberbad.

Da ein Rezept eines in der Praxis verwendeten ferrocyanikalischen Silberbades nicht zugänglich war, wurde der Versuch gemacht, die als Silbersud beschriebene Lösung auch für galvanische Versilberung anzuwenden. Es wurde mit der Abänderung gearbeitet, daß auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt und die doppelte Kochsalzmenge zugesetzt wurde. Das Ergebnis war, namentlich beim Arbeiten in der Wärme, befriedigend. Ein Nachteil war dabei, daß sich die Silberanode bald mit einem braunen Belag, vermutlich Paracyansilber, bedeckte.

Eine andere Badflüssigkeit wurde hergestellt durch Auflösen von gefällttem Chlorsilber in der eben ausreichenden Menge konzentrierter Blutlaugensalzlösung in der Kälte und Verdünnung, z. B. auf das fünffache Volumen. Mit diesem Bad wurden Versuche im kleinen Maßstab durchgeführt. Eine Thermosäule diente als Stromquelle, Spannung (bei 2 cm Elektrodenabstand) war 1.2 Volt. In dieser Weise ließen sich auf Kupfer und Messing schöne Niederschläge erzielen. Die verwendete Silberanode überzog sich dabei mit einer weißen, sich leicht ablösenden Schicht von AgCy, welche sich in der Badflüssigkeit aber auflösen kann.

Das kolloid gelöste Eisenhydroxyd flockt allmählich aus und es muß daher davon abfiltriert werden. Das Kaliumferrocyanid wird bei Stromdurchgang teilweise zu Ferricyankalium oxydiert.

Die chemische Natur der ferrocyanikalischen Silberbäder erscheint nach dem Vorhergehenden also aufgeklärt.

IV. Bromsilber und Jodsilber.

Bei Anwendung verdünnter, wässriger Lösungen von Ferrocyanid und Durchleiten von Luft geht sowohl Bromsilber als Jodsilber, wie zu erwarten war, teilweise in Lösung.

K_4FeCy_6 wirkt übrigens auch als starker Sensibilisator, siehe Valenta, l. c., und Lüppo-Cramer¹⁴. Bromsilber und Jodsilber schwärzen sich infolgedessen im Lichte in kurzer Zeit, so daß noch die Löslichkeit des ausgeschiedenen Silbers zu berücksichtigen wäre.

Da Bromsilber erfahrungsgemäß und im Einklang mit dem oben gefundenen Löslichkeitswert mit Blutlaugensalz kein Ferrocyan Silber gibt, war eine Löslichkeit bei Zimmertemperatur nicht zu erwarten. Tatsächlich löst sich mit konzentrierter Blutlaugensalzlösung übergossenes Bromsilber wohl nicht sofort wie Chlor Silber unter denselben Umständen, trotzdem zeigen die nach einiger Zeit auftretenden Hydroxydflocken, die sich dann in steigendem Maße ausscheiden, eine Umsetzung an.

Dieser Vorgang läßt sich auf die Art erklären, daß infolge der hohen $FeCy_6^{4-}$ -Ionen-Konzentration entsprechend dem Massenwirkungsgesetz die Löslichkeit des Ag_4FeCy_6 unter die des $AgBr$ sinkt, wodurch dann das erstere sich bilden könnte.

V. Silbercyanid und Ferrocyan kalium.

Milchiges Cyansilberhydrosol wird schon durch wenige Tropfen gesättigter Blutlaugensalzlösung in eine klare, molekular-disperse Lösung übergeführt. Festes Silbercyanid braucht indes einen beträchtlichen Überschuß der konzentrierten Lösung. Es wurden z. B. für 0.2 g $AgCy$ 100 cm^3 benötigt, enthaltend etwa 24 g K_4FeCy_6 .

Die erhaltene Lösung war bräunlich gefärbt, zeigte starken Tyndalleffekt und schied bei längerem Stehen flockiges Eisenhydroxyd ab, weshalb auch hier kolloides Eisenhydroxyd anzunehmen ist. Die Reaktion der Lösung war neutral. Mit Schwefelnatrium entstand eine schwarze Fällung, ebenso ließ sich das Silber leicht durch Kupfer abscheiden.

In einem Teile der Lösung wurde der Ferrocyanidüberschuß durch Zugabe von Alkohol als weißer Kristallbrei gefällt und das Filtrat eingedampft. Es blieb $KAgCy_2$ zurück, welches ein schmutzigbraunes Aussehen hatte und noch durch Eisenoxyd verunreinigt war.

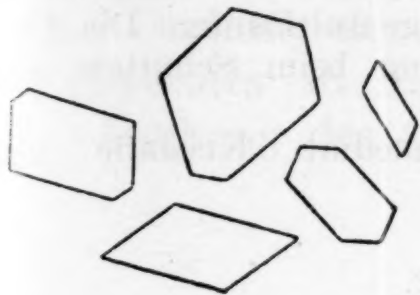
Bei der Reaktion, die zur Auflösung führt, sind Zwischenstufen zu unterscheiden.

1. Käsiges Cyansilber, durch Fällung von Silbernitrat mit der berechneten Menge Cyankalium erhalten und durch mehrmaliges Dekantieren mit heißem Wasser gereinigt, wird mit äquivalenter Menge verdünnter Blutlaugensalzlösung versetzt. Beim Schütteln geht der Niederschlag in feinere Verteilung über. Eine Probe färbt sich mit konzentrierter Salpetersäure orange, es ist also offenbar Ag_4FeCy_6 entstanden.

2. Gibt man nun unter Umschütteln einen geringen Überschuß gesättigter Lösung zu, so merkt man, daß der amorphe

¹⁴ Lüppo-Cramer, Photogr. Industrie 25 (1927), 676.

Niederschlag allmählich sich in einen feinkristallinen umwandelt. Dieser zeigt, unter dem Mikroskop betrachtet, schön ausgebildete Kristallindividuen, anscheinend dem monoklinen System angehörend.



Die nebenstehende Figur gibt einige Formen wieder.

(Vergrößerung 650fach.)

Diese Kristalle färbten sich ebenfalls mit konzentrierter Salpetersäure orange, waren im Ammoniak unlöslich, leicht löslich in Cyankalium. Zur Identifizierung wurde die Substanz analysiert. Es wurde durch wiederholtes Dekantieren, wegen leichter Zersetzlichkeit in der Wärme, mit kaltem Wasser gewaschen, bis zum Verschwinden der Berlinerblaureaktion, und bei 40° getrocknet.

Eine Einwage von 0.0407 g wurde in Cyankalium eben aufgelöst und bei einer Spannung von 2.2 V. elektrolysiert.

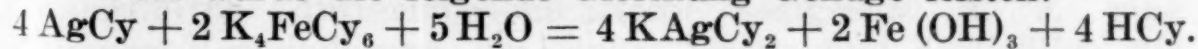
Die abgeschiedenen 0.0282 g entsprachen einem Gehalt von 55.32%. Nun enthält Ag_4FeCy_6 67.04% Ag. Denkt man aber an die Formel $\text{KAg}_3\text{FeCy}_6$, so entsprechen dem 56.32% Ag, bei Ersatz von 2 Silberatomen durch Kalium hätte man 42.66%. Da der gefundene Wert der Zusammensetzung $\text{KAg}_3\text{FeCy}_6$ nahekommt, scheint die Annahme berechtigt, daß es sich um diese Verbindung handelt. Die Abweichung rührt wahrscheinlich von teilweiser Zersetzung beim Trocknen her.

3. Die dritte Stufe ist dann endlich die Auflösung in der überschüssigen Blutlaugensalzlösung.

Beim Kochen von Cyansilber mit verdünnter Ferrocyankalilösung scheidet sich Ferrihydroxyd ab und es entweicht Blausäure. Die Lösung reagiert neutral. Ein quantitativer Versuch hatte das nachstehende Ergebnis. (Da es sich nur um das Verhältnis Silber zu Eisen handelte, wurde das bei einem Versuche erhaltene Eisenhydroxyd in Salzsäure gelöst und nach Reinhard titriert, während der Silbergehalt des entsprechenden Filtrates wie gewöhnlich bestimmt wurde.)

Für die Eisenbestimmung wurden 8.25 cm³ Permanganat verbraucht, 0.0521 g Fe anzeigend. Dem standen 0.1948 g Ag gegenüber. Es ergibt sich das Verhältnis 1 Fe : 2 Ag.

Dem würde die folgende Gleichung Genüge leisten:



VI. Einwirkung auf andere Silberverbindungen.

Es lag die Vermutung nahe, daß unter den oben erwähnten Bedingungen alle in Cyankalium löslichen Silberverbindungen auch in Ferrocyankalium löslich sein würden. Die Versuche mit

Silberoxyd, Silbercarbonat und Silberchromat bestätigten diese Annahme. Nicht gelöst wurde dagegen das Silbersulfid.

Ebenso bestätigte sich die erwartete Umsetzung von Carbonat, Oxyd und Chromat zu Silberferrocyanid und damit deren Löslichkeit in kalter gesättigter Blutlaugensalzlösung. Die Umsetzung wurde schon durch Weißfärbung beim Schütteln mit der Lösung augenscheinlich gemacht.

Es entstanden auch hier intermediär Kristalle von $\text{KAg}_3\text{FeCy}_6$.

Zusammenfassung.

1. Kaliumferrocyanidlösungen wirken beim Kochen im Luftstrom auf fein verteiltes Silber lösend ein, wobei sich Kaliumsilbercyanid und Ferrihydroxyd bilden. Es wird dies auf die unter Bildung von Cyankalium erfolgende Zersetzung des Blutlaugensalzes zurückgeführt.

2. Für Silberchlorid, -bromid, -cyanid, -ferrocyanid, -oxyd, -carbonat und -chromat gilt das gleiche.

3. Mit Hilfe von Konzentrationskettenpotentialen wird ermittelt, daß die Löslichkeit des Ferrocyanid silbers zwischen derjenigen des Chlorides und des Bromides liegt.

4. Die unter 2. genannten Verbindungen werden auch von kaltgesättigter Ferrocyanidkaliumlösung gelöst, wobei das entstehende Eisenhydroxyd kolloid gelöst auftritt.

5. Es treten dabei intermediär Kristalle von $\text{KAg}_3\text{FeCy}_6$ auf.

6. Die Wirkungsweise des ferrocyanidkalischen Silbersudes und der ferrocyanidkalischen Silberbäder wird aufgeklärt.

Über die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes durch optisch aktive Basen

II. Die Drehung des *d*- α -Phenyläthylamins und seines Chlorhydrates in Lösung, sowie Bemerkungen zur Drehung des aktiven Tetrahydrochinaldins

Von

Wolfgang Leithe

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1929)

Die erste Mitteilung dieser Reihe¹ hatte den Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehung des *d*- α -Pipicolins zum Gegenstand. Der Hauptfaktor für die optische und chemische Wirksamkeit dieser Substanz ist der Iminorest. Der Einfluß des Lösungszustandes auf die Drehung konnte daher vor allem auf Veränderungen an dieser Gruppe zurückgeführt werden. Um diese Studien schrittweise auch auf Basen mit weniger einfachem Aufbau auszudehnen, wurde als nächstes Beispiel eine Substanz gewählt, die außer einer basischen Gruppe noch einen zweiten reaktionsfähigen Rest enthält.

Eine verhältnismäßig leicht zugängliche Verbindung dieser Art ist das α -Phenyl-äthylamin, ein Körper, der am asymmetrischen C-Atom außer einem H-Atom und einer Methylgruppe eine Aminogruppe sowie einen Phenylrest enthält. Über Spaltung und Drehwert der homogenen Base liegen genaue Angaben vor. Marckwald und Meth² führten sie bekanntlich durch fraktionierte Amidbildung mit Chinasäure aus, während L. M. Lovén³ eine bequeme Methode in der Spaltung mit *l*-Äpfelsäure ausgearbeitet hat. Die nach den Angaben Lovéns erhaltene Base sowie deren Chlorhydrat wurden nun in der in der ersten Mitteilung beschriebenen Weise bei verschiedenen Konzentrationen auf ihren Drehwert untersucht. Das gewonnene Zahlenmaterial ist im experimentellen Teil wiedergegeben.

Es zeigte sich, daß die indifferentesten Lösungsmittel eine schwache Steigerung der spezifischen Rotation bewirkten, die Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff, Essigester u. ä. eine schwache Verminderung um einige Grade und schließlich die Lösungsmittel vom Alkohol-Wassertypus eine Verminderung um 10—15° hervorriefen. Das Chlorhydrat der *d*-Base zeigt eben-

¹ Monatsh. f. Ch. 50, 40 (1928).

² Marckwald und Meth, B. 38 (1905), 801.

³ L. M. Lovén, Journ. prakt. Chem. 72 (1905), 310.

falls eine mäßige Rechtsdrehung. Jene Lösungsmittel also, die beim Pipecolin keinen Einfluß gezeigt hatten, wirken hier steigernd, die Solventien mittleren Wirkungsgrades, die die Drehung des Pipecolins um zirka 6—15° verminderten, schwächen hier um höchstens 5°, während Alkohole und Wasser, die die Drehung des Pipecolins auf ein Viertel herabsetzten, am Phenyläthylamin auch in starker Verdünnung nur einen Abfall von 15° bewirken. Es zeigt sich somit, daß die Anwesenheit der Phenylgruppe am Asymmetriezentrum wesentliche Änderungen in der Drehung und deren Beeinflußbarkeit zur Folge hat.

Nach den in der 1. Mitteilung ausgesprochenen Anschauungen wirkt die Phenylgruppe an der Drehung in demselben Sinne mit wie die Aminogruppe, da die Substanz auch als Salz, also nach Aufhebung der Wirkung der Aminogruppe, im gleichen Sinne dreht wie die Base. Wie weit dieser Anteil der Phenylgruppe an der Drehung durch das Lösungsmittel beeinflussbar ist, kann nicht abgeschätzt werden, da derartige Messungen an einfachen optisch-aktiven Benzolkohlenwasserstoffen nicht bekannt sind. Die Phenylgruppe kann aber noch eine andere drehungsändernde Funktion des Lösungsmittels verursachen. Substituierten Benzolderivaten kommt bereits ein merkliches Dipolmoment zu, wodurch die Möglichkeit zu Assoziation gegeben ist. Diese hat wiederum eine verminderte Wirksamkeit der Aminogruppe zur Folge, was in der merklich niedrigeren Basizität im Vergleich zu einfachen aliphatischen Aminen zum Ausdruck kommt. Eine weitere Folge wird aber auch eine geringere Beeinflussbarkeit durch jene Solventien sein, die selbst eine Wirkung auf den Aminorest auszuüben imstande ist. Andererseits aber werden Lösungsmittel vom Typus des Heptans durch Vergrößerung der Entfernung der aktiven Molekel voneinander diese Assoziationswirkung schwächen und somit die spezifische Drehung vergrößern.

Bezüglich des Konzentrationsganges der spezifischen Drehung ist bemerkenswert, daß bei Methylalkohol die Maximalwirkung schon bei hohen Konzentrationen erreicht wird. Auch die wässrigen Lösungen zeigen selbst bei sehr geringen Konzentrationen keinen Gang. In diesen Verdünnungen scheint also eine merkliche Bildung von Onium-Ionen noch nicht eingetreten zu sein.

Die Drehung des Phenyläthylamin-chlorhydrates vom Schmelzpunkt 171° ist schon von Marckwald in Konzentrationen von 4—31% bestimmt. Meine Zahlen stimmen damit gut überein. Als neu treten noch Messungen in den Alkoholen und in Chloroform hinzu. Besonders der in Chloroform erhaltene Drehwert neigt wie beim Chlorhydrat des Pipecolins den Werten der freien Base zu.

Wie die Rotation wird auch die Ultraviolettabsorption dieser Basen vom Lösungsmittel beeinflusst. Aus den mit Benzylamin ausgeführten Messungen von Ley und Volbert⁴

⁴ B. 59, 2119.

geht hervor, daß sowohl die Base als auch deren Chlorhydrat in Lösung ein Absorptionsband mit einem Maximum bei $\frac{1}{\lambda} = 3910$ zeigt, das aber in den verschiedenen Lösungszuständen keine größeren Abweichungen erkennen läßt. Erst im weiteren Verlauf der Extinktionskurven zeigt sich ein starker Einfluß des Lösungsmittels. Für eine Molarextinktion $\log \epsilon = 2.4$ liegen die entsprechenden Wellenzahlen $\frac{1}{\lambda}$ für Hexan und Chloroform bei etwa 4250, für Alkohol und Wasser bei 4400 und für das Chlorhydrat in Wasser bei 4550, also in Übereinstimmung mit der bei der Drehung des Phenäthylamins gefundenen Reihenfolge. Allerdings zeigt auch Hexan einen hypsochromen Effekt, während es drehungssteigernd wirkt.

Eine von Pattersson aufgerollte und seither viel diskutierte Frage ist die, ob die Drehung in Lösung mit dem Lösungsvolumen der aktiven Substanz im Zusammenhang steht. Die genaue Dichtebestimmung bei dieser Versuchsreihe erlaubt, diese Größe zu berechnen und mit dem Drehwert zu vergleichen. Parallelität der beiden Größen ist deutlich vorhanden. Ausnahmen bilden Äther und Wasser. Doch ist zu bedenken, daß die Rotation eine einseitige Eigenschaft des betreffenden binären Systems ist und vor allem von solchen Einflüssen berührt wird, die in der Nähe des Asymmetriezentrums Platz greifen. Beide Voraussetzungen treffen für das Lösungsvolumen einer Komponente nicht zu, weshalb bei Anwesenheit mehrerer beeinflubarer Reste eine strenge Parallelität nicht zu erwarten ist. Eine gute Übereinstimmung zwischen Drehungs- und Volumsänderung zeigt sich beim Phenyläthylamin-chlorhydrat. Auf diese interessanten Tatsachen wird nach Beistellung weiteren experimentellen Materials noch genauer einzugehen sein.

Die beim Pipecolin und beim Phenyläthylamin gewonnenen Erfahrungen gestatten nunmehr, zwei Versuchsreihen zu betrachten, die von Pope und Mitarbeitern⁵ mit dem α -Methylindolin und dem Tetrahydro-chinaldin ausgeführt worden sind. Einige typische Zahlen aus den zitierten Arbeiten sind hier zusammengestellt:

	Base rein	Base in Äther	Base in Benzol	Base in Alkohol	Chlorhydrat in W.	Benzoyld. in A.
<i>l</i> - α -Methyl-indolin	$[\alpha]_D -13.3$	-13.5	$+8.0$	$+7.2$	$+1.7$	-37.1
<i>l</i> -Tetrahydro-chinaldin	$[\alpha]_D -58.1$	-50.8	-88.6	-64.0	-66.4	$+324.6$

Unter der Annahme, daß den beiden *l*-Basen die gleiche Konfiguration zukommt, würde der Einfluß der Lösungsmittel, der Salzbildung und Acylierung auf die Drehung des *l*-Methyl-

⁵ Journ. chem. Soc. London 75 (1899), 1116; 85 (1904), 1330.

indolins im entgegengesetzten Sinne erfolgen wie beim *l*-Tetrahydro-chinaldin. Dieser Einfluß steht beim Methy lindolin in Analogie zu den beim Pipecolin und beim Phenyl-äthylamin herrschenden Verhältnissen. Äther wirkt drehungssteigernd, Äthylalkohol und, hier allerdings besonders stark, Benzol weisen nach der im Salz vorliegenden Drehung, das Benzoylderivat dreht im gleichen Sinn wie die Base. Das *l*-Tetrahydro-chinaldin hingegen würde, trotzdem es sonst in physikalischer und chemischer Hinsicht mit Methy lindolin weitgehende Ähnlichkeit zeigt, sich hier völlig konträr verhalten. Es würde den bei Basen mit einem asymmetrischen C-Atom einzig dastehenden Fall bilden, daß die Salzbildung die Drehung kaum verändert, die Einführung der Benzoylgruppe aber Drehungsumkehr und starke Drehung in entgegengesetzter Richtung bewirkt.

Diese Schwierigkeiten können durch die Annahme vermieden werden, daß das im flüssigen Zustande linksdrehende Tetrahydro-chinaldin seiner Konfiguration nach die Rechtsform darstellt und die Linksdrehung eine Folge des sekundären Einflusses der Schwestermolekel bzw. der Lösungsmittel vorstellt. Der experimentelle Beleg für diese Auffassung wird durch Bestimmung der Rotation des aktiven Tetrahydro-chinaldins in möglichst unpolaren und chemisch indifferenten Lösungsmitteln, etwa Hexan, bei sehr starker Verdünnung zu erbringen sein.

Experimenteller Teil.

Das *r*-Phenäthylamin wurde aus Acetophenonoxim durch Reduktion erhalten. Diese Operation wird gewöhnlich mit Natriumamalgam in Eisessig ausgeführt, rascher und in guter Ausbeute erfolgt sie mit etwa zwei Teilen Natrium in absolutem Alkohol nach der Arbeitsweise von Ladenburg zur Darstellung des Piperidins. Die Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten wurde nach Lovén mit *l*-Apfelsäure durchgeführt. Nach viermaligem Umlösen aus Wasser schmolz das Malat bei 187°.

Die mit Kalilauge in Freiheit gesetzte Base siedet nach dem Trocknen über Ätzkali bei 185°. d_{15}^D : 0.9561, $[\alpha]_D^{15} = +40.67$.

Das Chlorhydrat der Base wurde durch Einleiten von trockenem HCl in die absolut-ätherische Lösung der Base und Umlösen aus Äther-Alkohol rein vom Schmelzpunkt 171° gewonnen.

Die verwendeten Lösungsmittel waren frisch getrocknet und destilliert und entsprachen der in der I. Mitteilung angegebenen Reinheit.

Die Messungen der konzentrierteren Lösungen wurden in dem schon beschriebenen Mikropolarisationsapparat ausgeführt. Die Dichte wurde einem Ostwaldschen Pyknometer mit Schliffkappen von ca. 1 cm³ Inhalt bei einem Fehler von ca. 2—3 Einheiten der 4. Dezimale bestimmt. Das hieraus be-

rechnete spezifische Lösungsvolumen ist daher mit einer Unsicherheit von 2—4 Einheiten der 3. Dezimale behaftet.

Die Messungen bei starker Verdünnung (Base in Wasser, Chlorhydrat III. in Wasser) wurden in einem gewöhnlichen Polarisationsapparat mit Natriumlicht (Bichromatfilter) unter Anwendung eines 4-dm-Rohres ausgeführt, um die Ablesefehler weniger ins Gewicht fallen zu lassen.

Drehung des *d*- α -Phenyläthylamins in Lösung.

Lösungsmittel	<i>p</i>	<i>d</i> ₁₅	<i>c</i>	α	$[\alpha]_D^{15}$	<i>v</i> _L
Reine Base	100	0.9561	100	+38.88	+40.67 ^o	1.046
Äther	19.28	0.7613	14.67	6.45	+44.0	0.990
"	9.60	0.7396	7.10	3.18	+44.8	0.989
Zyklohexan	15.77	0.8033	12.67	5.40	+42.6	1.078
<i>n</i> -Heptan aus Petr.	16.34	0.7572	12.37	5.18	+41.9	1.068
" " "	9.06	0.7444	6.73	2.83	+42.0	1.076
Benzol	16.43	0.8946	14.70	6.15	+41.8	1.048
"	8.37	0.8887	7.44	3.10	+41.7	1.056
Piperidin	15.71	0.8794	13.82	5.56	+40.2	1.044
Pyridin	14.91	0.9840	14.67	5.61	+38.3	1.038
Essigester	18.91	0.9167	17.33	6.75	+38.9	1.037
Azeton	19.16			6 ⁶		
CCl ₄	6.97	1.5324	10.68	3.82	+35.8	1.036
"	4.208	1.5586	6.56	2.33	+35.5	1.045
Chloroform	9.35	1.4240	13.31	4.68	+35.2	1.031
Äthylalkohol	17.84	0.8248	14.72	4.48	+30.4	0.993
"	8.60	0.8084	6.95	2.09	+30.1	0.992
Methylalkohol	30.49	0.8541	26.04	7.55	+29.0	0.977
"	13.89	0.8222	11.42	3.28	+28.7	0.970
"	8.14	0.8113	6.60	1.88	+28.5	0.968
Wasser	4.157	0.9997	4.156	4.16	+25.0	0.989
"	3.721	1.000		3.65	+24.5	
"	1.060	1.00		1.05	+24.7	
"	1.035	1.00		1.02	+24.6	
"	0.381	1.00		0.38	+24.9	

Drehung des *d*-Phenyläthylamin-chlorhydrates in Lösung.

Lösungsmittel	<i>p</i>	<i>d</i> ₁₅	<i>c</i>	α	$[\alpha]_D^{15}$	<i>v</i> _L
Wasser	24.93	1.0370	25.86	+1.92	+7.4	0.855
"	14.64	1.0216	14.95	+0.81	+5.4	0.851
"	3.23	1.005	3.25	+0.45	+3.5	
Methylalkohol	13.47	0.8377	11.29	+0.60	+5.3	0.794
Äthylalkohol	18.87	0.8495	16.03	+1.15	+7.2	0.819
Chloroform	7.41	1.4624	10.84	+1.00	+9.2	0.877

p = *g* Substanz in 100 *g* Lösung, *c* = *g* Substanz in 100 *cm*³ Lösung.

$$\text{Spezif. Lösungsvolumen } v_L = \frac{1}{p} \left(\frac{100}{d_{\text{Gem.}}} - \frac{100 - p}{d_{\text{Lsgm.}}} \right)$$

⁶ Der anfänglich sehr undeutlich ablesbare Winkel +6° geht nach etwa ½ St. in +13° über (Aminkondensation des Karbonyls).

Über eine neue Synthese von Cumarinderivaten

(II. Mitteilung)

Von

Richard Weiß und Adalbert Kratz

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

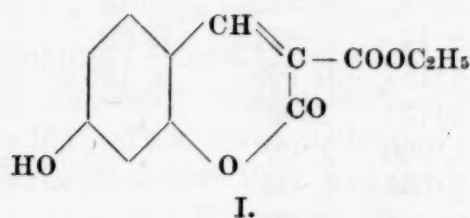
(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Februar 1929)

Vor kurzer Zeit berichteten Weiß und Merksammer¹, daß 1,3-Dioxybenzole, in denen eine *o-p*-Stellung zu den Hydroxylgruppen durch ein Wasserstoffatom besetzt ist, mit Äthoxymethylen-acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat unter Bildung von 3-Aceto-7-oxycumarinen reagieren.

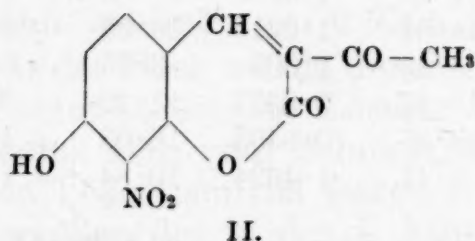
Die im folgenden an erster Stelle beschriebenen Versuche wurden zur Erweiterung unserer Kenntnisse über den Anwendungsbereich der Reaktion ausgeführt.

So konnten wir vor allem feststellen, daß der Äthoxymethylen-malonsäureester die gleiche Reaktionsfähigkeit dem Resorcin und seinen Derivaten gegenüber zeigt wie der Äthoxymethylen-acetessigester.

Aus Resorcin erhielten wir den schon bekannten Umbelliferon-3-carbonsäureäthylester (I) vom Schmp. 165–170°



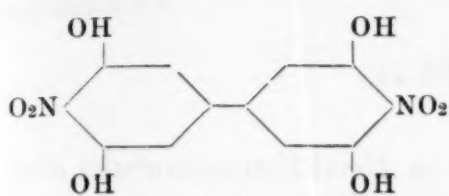
Aus 2-Nitroresorcin und Äthoxymethylen-acetessigester entstand das braune, bei 230–231° unter Zersetzung schmelzende 3-Aceto-7-oxy-8-nitrocumarin (II)



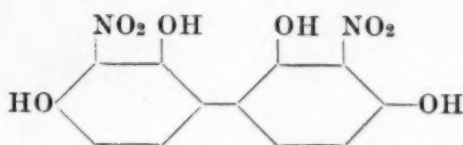
Bei der Einwirkung von Äthoxymethylen-malonsäureester auf 2-Nitroresorcin bildete sich jedoch unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen eine orangerote Verbindung, die bei 270° noch nicht geschmolzen war. Die Elementaranalyse zeigte, daß ein

¹ R. Weiß und E. Merksammer, Monatsh. f. Ch. 50, 115–122.

Diphenylderivat vorlag, dem offenbar nur eine der beiden Formeln zukommen kann.

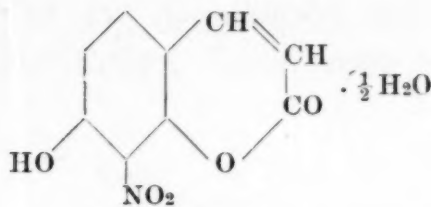


III a.



III b.

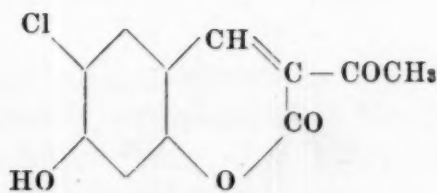
Aus der alkoholischen Mutterlauge der Natriumverbindung dieses Oxydationsproduktes konnte noch eine bei 228° schmelzende hellgelbe Verbindung gewonnen werden, deren Zusammensetzung das Vorhandensein eines 7-Oxy-8-nitrocumarins (IV) erwies, das $\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser enthielt.



IV.

Artur Clayton² erhielt durch Nitrieren von Umbelliferon ein Mononitroderivat dieses Körpers und nimmt aus Analogiegründen an, daß die Nitrogruppe in die 8-Stellung eingetreten sei. Da er angibt, daß sein Produkt bei 245° unter Zersetzung schmilzt, während das unsere sich schon bei 228° verflüssigt, besteht die Möglichkeit, daß die Verbindungen nicht identisch sind und bei der Behandlung des Umbelliferons mit Salpetersäure die Nitrogruppe in eine andere als die 8-Stellung eingetreten ist.

4-Chlorresorcin und Äthoxymethylen-acetessigester ergaben in Gegenwart von Natriumäthylat ein Aceto-chlor-oxycoumarin vom Schmp. 241—242°, dem offenbar die folgende Struktur zuerkannt werden muß:



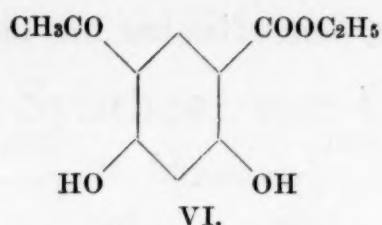
V.

Es wurde noch durch die Darstellung eines *p*-Toluolsulfoderivates $C_{18}H_{13}O_6SCl$ (VI), das bei 160—161° schmilzt, charakterisiert.

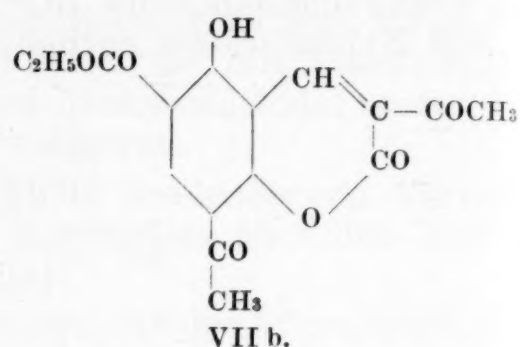
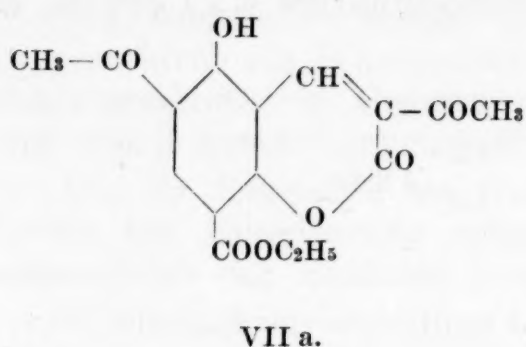
Diese Untersuchungen verdanken ihre Anregung einer Beobachtung, über die Liebermann und Lindenbaum³ berichteten. Diese Forscher erhielten aus Resacetophenon-*o*-carbon säureäthylester

² A. Clayton, Soc. 97, 1396, 1401, 1408. C. 1910, II, 801.

³ Liebermann und Lindenbaum, B. 42, 1392.



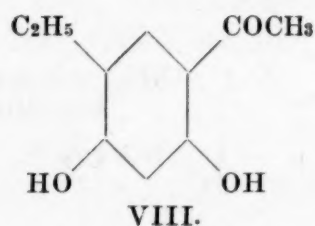
und Äthoxymethylen-acetessigester ein Reaktionsprodukt der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_7$. Falls dieser Körper auch der Verbindungsreihe der Cumarine angehören sollte, so müßte in ihm der heterozyklische Ring zwischen den beiden Hydroxylgruppen mit seiner Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung am Benzolkern haften, wobei nur eine der beiden folgenden Formeln



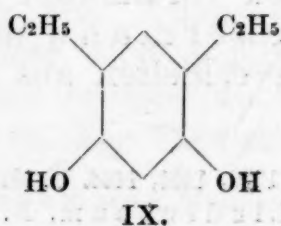
seiner Konstitution entsprechen könnte.

Es war also zu vermuten, daß in den Fällen, wo an keine der beiden *o-p*-Stellungen des Resorcinderivates ein Wasserstoffatom gebunden ist, bei dieser Reaktion 5-Oxycumarine entstehen.

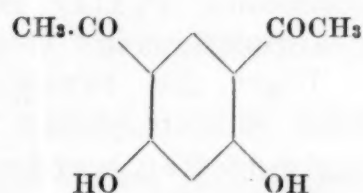
Um das Zutreffen dieser Annahme einwandfrei prüfen zu können, suchten wir das bisher noch nicht bekannte 4, 6-Diäthylresorcin darzustellen, um es der zu erprobenden Kondensation zu unterwerfen. Wir gingen vom 4-Äthylresorcin aus, das durch Erhitzen mit Eisessig und Chlorzink das bei 115° schmelzende Äthylresacetophenon (VIII) ergab.



Durch Reduktion mit amalgamiertem Zink konnte dieses Produkt in das gewünschte Diäthylresorcin (IX) verwandelt werden. Es schmilzt von $65-71^{\circ}$.

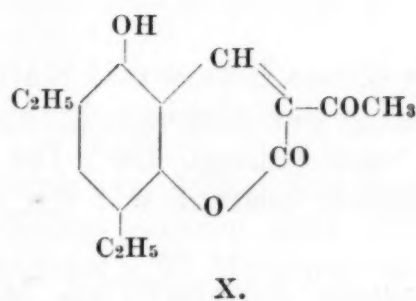


Die Stellung der in das Molekül neu eingetretenen Seitenkette folgte aus der Tatsache, daß die Reduktion des Resodi-acetophenons



für das Eijkmann⁴ den Konstitutionsbeweis erbracht hatte, ein Diäthylresorcin lieferte, das die gleichen Eigenschaften aufwies wie das, welches wir aus dem Äthylresorcin erhalten hatten.

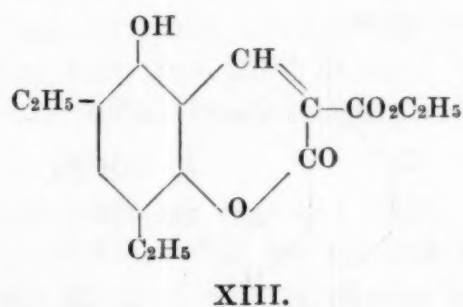
Mit Äthoxymethylen-acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat reagierte es unter Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_4$, deren braungelbe Blättchen bei 192° schmolzen. Ihre Konstitution kann nur der folgenden Formel entsprechen.



Mit *p*-Toluolsulfochlorid entstand der Ester $C_{22}H_{22}O_6S$ (XI) vom Schmp. 99° , wodurch die Gegenwart einer Hydroxylgruppe im Kondensationsprodukt erwiesen war.

Hydrazinhydrat wirkt auf die Verbindung unter Zerlegung des heterozyklischen Ringes ein, wobei ein Produkt $C_{22}H_{14}O_4N_2$ (XII) vom Schmp. 214° entstand, das wohl nur mit dem Azin des noch nicht bekannten 2,6-Dioxy-3,5-diäthylbenzaldehyds identisch sein kann.

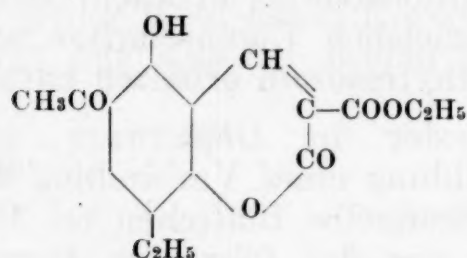
Äthoxymethylen-malonsäureester und Diäthylresorcin in der gleichen Weise behandelt, ergaben eine Verbindung $C_{16}H_{18}O_5$ vom Schmp. 156° , in welcher nur der 5-Oxy-6,8-diäthyl-cumarin-3-carbonsäureester (XIII) vorliegen kann.



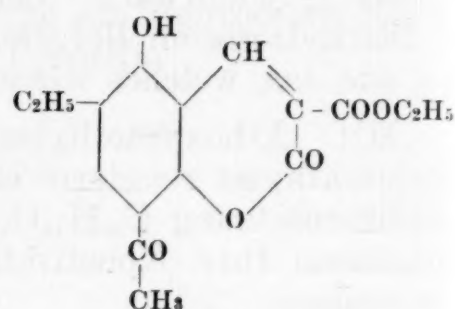
⁴ Eijkmann, C. 1905, I, 816.

Aus dem Reaktionsgemenge konnte noch die aus dem Ester durch Verseifung entstandene freie Säure $C_{14}H_{14}O_5$ (XIV) isoliert werden, die bei 212° schmolz.

Das Äthylresacetophenon (VIII) reagierte ebenfalls mit Äthoxymethylen-malonsäureester in Gegenwart des gleichen Kondensationsmittels. Über die Struktur des so erhaltenen Produktes $C_{16}H_{16}O_6$ vom Schmelzpunkt $180-185^\circ$ kann keine endgültige Entscheidung getroffen werden. Es bleibt jedoch nur die Wahl zwischen den beiden Formeln XVa und XVb



XVa.

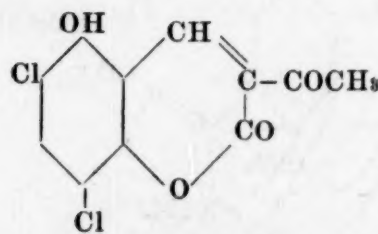


XVb.

Durch Verseifung dieses Esters mit Kalilauge entstand unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppe das 5-Oxy-äthyl-aceto-cumarin (XVI) vom Schmp. 180° , für dessen Konstitution die gleiche Unbestimmtheit besteht wie für die des unverseiften Esters.

Ein weiteres bequem zugängliches Material für die Erprobung der Allgemeinheit der Reaktion schien das 4,6-Dichlor-resorcin zu sein. Bei zwei Versuchen, dasselbe nach den Angaben der Literatur darzustellen, erhielten wir ein Produkt von unscharfem Schmelzpunkte und die Chlorbestimmung überzeugte uns davon, daß ein Gemenge des Monochlor- und Dichlorresorcins vorlag. Zu einem einheitlichen Material gelangten wir erst, nachdem das nach der Literaturangabe erhaltene Gemenge einer weiteren Chlorierung mit Sulfurylchlorid unterworfen wurde. Die so erhaltenen farblosen Kristalle schmolzen bei $108-109^\circ$.

Der Äthoxymethylen-acetessigester wirkte auf dasselbe in der erwarteten Weise ein. Es entstand eine hellgelbe Verbindung, die von $235-236^\circ$ unter Zersetzung schmolz. Das Ergebnis der Analyse stimmte mit den für die Formel $C_{11}H_6O_4Cl_2$ berechneten Werten überein. Somit konnte nur das 3-Aceto-5-oxy-6,8-dichlor-cumarin (XVII) vorliegen.



XVII.

Der phenolische Charakter dieses Körpers konnte durch die Darstellung eines *p*-Toluolsulfosäureesters $C_{18}H_{12}O_6SCl_2$ (XVIII) vom Schmp. 150—151° erhärtet werden.

Versuchsteil.

Umbelliferon-3-carbonsäureäthylester (I).

Eine aus 30 cm^3 absolutem Äthylalkohol und 0.67 g Natrium bereitete Lösung von Natriumäthylat wurde nach dem Erkalten mit 3.2 g Resorcin und 6.2 g Äthoxymethylen-malonsäureester versetzt, wobei sogleich Fällung eintrat. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzen wir noch 20 Minuten auf dem Wasserbade und saugten hierauf vom wieder erkalteten Gemenge den Niederschlag ab. Dieser schied, in viel Wasser gelöst, auf Zusatz von Salzsäure das Reaktionsprodukt ab. Aus verdünntem und reinem Alkohol umgelöst, schmolzen die gelben Kristalle von 165—170°.

0.1567 g Substanz gaben 0.3281 g CO_2 und 0.0645 g H_2O .

Ber. für $C_{13}H_{10}O_5 \cdot H_2O$: 4.80 H, 57.12% C.

Gef.: 4.61 H, 57.10% C.

3-Aceto-7-oxy-8-nitrocumarin (II).

Zu einer Auflösung von 1.33 g Natrium in absolutem Alkohol fügten wir 9 g 2-Nitroresorcin und 10.8 g Äthoxymethylen-acetessigester und erhitzen 20 Minuten auf dem Wasserbade. Es schied sich wieder ein fester Körper ab, der wie im vorhergehenden Falle verarbeitet wurde. Das so erhaltene Produkt ergab, aus Eisessig umgelöst, gelbbraune Kristalle, die unter Zersetzung von 230—231° schmolzen. Ausbeute 5.1 g .

0.1696 g Substanz gaben 0.3291 g CO_2 und 0.0449 g H_2O

0.2085 g " " 10.1 cm^3 N bei 16° und 737 mm Hg.

Ber. für $C_{11}H_7O_6N$: 53.00 C, 2.83 H, 5.62% N.

Gef.: 52.92 C, 2.96 H, 5.55% N.

Tetraoxy-dinitro-diphenyl (III).

Bei der analogen Einwirkung von 8 g Äthoxymethylen-malonsäureester auf 5.72 g 2-Nitroresorcin in Gegenwart einer aus 0.88 g Natrium bereiteten Natriumäthylatlösung schied sich ein festes Natriumsalz ab. Aus der wässrigen Lösung desselben erhielten wir durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure eine orangefarbene Verbindung, die sich bei 270° dunkel färbte, ohne daß bei weiterem Erhitzen ein scharfer Schmelzpunkt beobachtet werden konnte.

5.021 mg Substanz gaben 1.328 mg H_2O und 8.695 mg CO_2

5.693 mg " " 0.475 cm^3 N bei 18° und 747 mm Hg.

Ber. für $C_{12}H_8O_8N_2$: 46.74 C, 2.62 H, 9.10% N.

Gef.: 47.23 C, 2.96 H, 9.62% N.

7-Oxy-8-nitrocumarin (IV).

Das alkoholische Filtrat des Natriumsalzes der obigen Verbindung gab nach dem Eindampfen und Verdünnen mit Wasser durch Ansäuern eine feste Fällung, die, aus Eisessig umgelöst, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 228° lieferte.

4·862 mg Substanz gaben 1·405 mg H₂O und 9·002 mg CO₂
6·257 mg " " 0·329 cm³ N bei 21° und 747 mm Hg.

Ber. für C₉H₅O₅N·½H₂O: 49·99 C, 2·80 H, 6·48% N.
Gef.: 50·50 C, 3·23 H, 6·00% N.

3-Aceto-6-chlor-7-oxycumarin (V).

7·5 g Chlorresorcin, mit äquimolekularen Mengen Äthoxymethylen-acetessigester und Natriumäthylat zusammengebracht, wirkten unter Bildung eines Niederschlages aufeinander ein. Dieser ergab nach der oben beschriebenen Aufarbeitung aus Eisessig braune Kristalle vom Schmp. 241—242°. Mit Wasser geschüttelt, erteilt die Verbindung dem Lösungsmittel eine blauviolette Fluoreszenz. Ausbeute fast quantitativ.

0·1640 g Substanz gaben 0·3314 g CO₂ und 0·0386 g H₂O
0·2119 g " " 0·1260 g AgCl.

Ber. für C₁₁H₇O₄Cl: 55·34 C, 2·96 H, 14·87% Cl.
Gef.: 55·11 C, 2·63 H, 14·71% Cl.

3-Aceto-6-chlor-7-oxysulfotoluol-cumarin (VI).

Eine Lösung von 1·7 g des 3-Aceto-6-chlor-7-oxycumarins in Pyridin versetzten wir unter Umrühren mit 1·36 g *p*-Toluolsulfchlorid. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich ein kristallisierter Körper abschied, den wir zur Reinigung mit Natronlauge extrahierten und hierauf aus Alkohol umlöst. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 160—161°. Beim Schütteln mit Wasser verleiht die Verbindung demselben grüne Fluoreszenz.

0·1539 g Substanz gaben 0·3126 g CO₂ und 0·0442 g H₂O
0·2262 g " " 0·1336 g BaSO₄.

Ber. für C₁₈H₁₃O₆ClS: 55·01 C, 3·34% H, 8·17% S.
Gef.: 55·40 C, 3·21 H, 8·11% S.

Äthylresacetophenon (VIII).

Eine Auflösung von 4·5 g Chlorzink in 4·5 g Eisessig versetzten wir mit 3 g Äthylresorcin und erhitzen die Mischung auf dem Sandbade zum Sieden, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur sich nicht über 140° erhöhte. Nach dem Erkalten schied die Lösung auf Zusatz von Wasser Kristalle ab, die durch Waschen mit verdünnter Salzsäure gereinigt wurden. Aus verdünnter Salzsäure umgelöst, bildet die Verbindung gelbliche Kristalle vom Schmp. 115°. Die Verbindung kann auch aus Ligroin

oder Benzol umkristallisiert werden, während sie in Eisessig und Alkohol leicht löslich ist. Ausbeute an analysenreiner Substanz 3 g.

0.1463 g Substanz gaben 0.3547 g CO₂ und 0.0910 g H₂O.

Ber. für C₁₀H₁₂O₃: 66.63 C, 6.72% H.

Gef.: 66.12 C, 6.96% H.

4,6-Diäthylresorcin (IX).

5 g Äthylresacetophenon wurden mit 20 g amalgamiertem Zink und 60 cm³ Salzsäure (1 : 2) vier Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei häufig kleine Mengen Salzsäure hinzugefügt wurden. Dem erkalteten und mit Natriumchlorid gesättigten Gemenge entzog Äther die organische Substanz. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Körper erstarrte kristallinisch und wurde aus Ligroin in Blättchen vom Schmp. 65—71° erhalten. Rohausbeute 3.8 g. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig.

0.1579 g Substanz gaben 0.4171 g CO₂ und 0.1241 g H₂O.

Ber. für C₁₀H₁₄O₂: 72.24 C, 8.50% H.

Gef.: 72.04 C, 8.90% H.

5 g des bei 182° schmelzenden Resodiacetophenons reduzierten wir mit 40 g amalgamiertem Zink und 120 cm³ Salzsäure in der oben beschriebenen Weise. Die so erhaltene Verbindung schmolz, aus Ligroin umkristallisiert, von 65—71° und gab, mit dem aus Äthylresacetophenon erhaltenen Produkt vermischt, keine Schmelzpunkterniedrigung. Ausbeute 3.5 g.

3-Aceto-5-oxy-6,8-diäthylcumarin (X).

Zu einer Auflösung von 0.58 g Natrium in absolutem Äthylalkohol fügten wir 4.2 g Diäthylresorcin und 4.7 g Äthoxymethylen-acetessigester und erwärmten das Gemenge eine Stunde auf dem Wasserbade. Hierauf wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der so gefällte Niederschlag ließ sich durch Umlösen aus Eisessig reinigen; die braungelben Blättchen schmolzen bei 192°. Ausbeute an analysenreiner Substanz 4.3 g.

0.1670 g Substanz gaben 0.4225 g CO₂ und 0.0941 g H₂O.

Ber. für C₁₅H₁₆O₄: 69.20 C, 6.20% H.

Gef.: 69.00 C, 6.31% H.

3-Aceto-5-oxysulfotoluol-6,8-diäthylcumarin (XI).

Die Einwirkung des *p*-Toluolsulfochlorids wurde analog dem früheren Falle vorgenommen. Aus Alkohol gereinigt, bildet das Reaktionsprodukt grauweiße Kristalle vom Schmp. 99°.

0.1347 g Substanz gaben 0.3154 g CO₂ und 0.0646 g H₂O.

0.2045 g " " 0.1158 g BaSO₄.

Ber. für $C_{22}H_{22}O_6S$: 63.73 C, 5.35 H, 7.74% S.
 Gef.: 63.86 C, 5.37 H, 7.78% S.

2,6-Dioxy-3,5-diäthyl-benzalazin (XII).

0.5 g der Verbindung X lösten sich in Hydrazinhydrat unter beträchtlicher Erwärmung auf. Der durch Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade erhaltene Rückstand ergab beim Umlösen aus Eisessig hellgelbe Kristalle vom Schmp. 214°.

4.701 mg Substanz gaben 3.010 mg H_2O und 11.829 mg CO_2
 5.084 mg " " 0.362 cm³ N bei 21° und 742 mm Hg.

Ber. für $C_{22}H_{28}O_4N_2$: 68.71 C, 7.34 H, 7.29% N.
 Gef.: 68.63 C, 7.17 H, 8.07% N.

5-Oxy-6,8-diäthylcumarin-3-carbonsäureester (XIII).

Ein Gemenge, das aus 0.76 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, 7.15 g Äthoxymethylen-malonsäureester und 5.5 g Diäthylresorcin bereitet wurde, färbte sich dunkelrot und schied nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade einen Niederschlag ab. Nach dem Absaugen desselben und Lösen in Wasser fiel auf Zusatz von Salzsäure ein fester Körper aus, der, aus Eisessig umgelöst, hellgelbe, bei 156° schmelzende mikroskopische Säulen ergab.

0.1661 g Substanz gaben 0.4026 g CO_2 und 0.0956 g H_2O .

Ber. für $C_{16}H_{18}O_5$: 66.18 C, 6.25% H.
 Gef.: 66.10 C, 6.44% H.

5-Oxy-6,8-diäthyl-cumarin-3-carbonsäure (XIV).

Aus der vorerwähnten alkoholischen Lösung ließ sich nach dem Eindampfen und Versetzen mit Wasser durch verdünnte Salzsäure eine hellgelbe Verbindung fällen. Mittels Eisessigs gereinigt, schmolz sie bei 212°.

0.1663 g Substanz gaben 0.3906 g CO_2 und 0.0792 g H_2O .

Ber. für $C_{14}H_{14}O_5$: 64.09 C, 5.38% H.
 Gef.: 64.06 C, 5.33% H.

5-Oxy-6-aceto-8-äthylcumarin-3-carbonsäure- ester (XV)

oder

5-Oxy-8-aceto-6-äthylcumarin-3-carbonsäure- ester.

4.3 g Äthylresacetophenon wurden mit 5.16 g Äthoxymethylen-malonsäureester und mit einer aus 0.55 g Natrium bereiteten Lösung von Natriumäthylat in der üblichen Weise zur Reaktion gebracht. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemenges geschah nach dem gleichen Vorgang, der zur Isolierung der Ver-

bindung X führte. Der so enthaltene hellgelbe Körper schmolz, aus Wasser umkristallisiert, von 180—185°, nachdem er bei 158° erweichte. Ausbeute an analysenreiner Substanz 3.2 g. Die Verbindung kann auch aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert werden.

0.1654 g Substanz gaben 0.3827 g CO₂ und 0.0820 g H₂O.

Ber. für C₁₆H₁₆O₆: 63.13 C, 5.30% H.

Gef.: 63.10 C, 5.55% H.

5-Oxy-6-aceto-8-äthylcumarin (XVI)

oder

5-Oxy-6-aceto-8-äthylcumarin (XVI)

Eine Lösung von 0.15 g der Verbindung XV in 8 cm³ einer 10%igen alkoholischen Kalilauge wurde 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Vertreiben des Alkohols und Verdünnen des Rückstandes mit Wasser schied Salzsäure eine grauweiße Substanz ab, die, aus Eisessig umgelöst, bei 180° schmolz. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt die Verbindung nach längerem Stehen eine schmutzigbraungrüne Färbung.

4.881 mg Substanz gaben 2.408 mg H₂O und 11.060 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₂O₄·CH₃COOH: 61.61 C, 5.52% H.

Gef.: 61.80 C, 5.52% H.

Darstellung des 4,6-Dichlorresorcins.

Das nach der Literaturangabe erhaltene Produkt wurde in einer Porzellanschale zum Schmelzen erhitzt und unter ständigem Umrühren mit Sulfurylchlorid versetzt. Bei der Berechnung des letzteren wurde angenommen, daß in der Chlorverbindung reines Chlorresorcin vorliege und zur weiteren Chlorierung ein Mol des Sulfurylchlorids erforderlich sei. Das Produkt konnte durch Sublimation in analysenreinem Zustand erhalten werden. Weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 108—109°.

0.1727 g Substanz gaben 0.2568 g CO₂ und 0.0365 g H₂O.

Ber. für C₆H₄O₂Cl₂: 40.23 C, 2.25% H.

Gef.: 40.56 C, 2.37% H.

3-Aceto-5-oxy-6,8-dichlorcumarin (XVII).

9.56 g Dichlorresorcin und 10 g Äthoxymethylenacetessigester reagierten in Gegenwart einer aus 1.23 g Natrium bereiteten Lösung von Natriumäthylat unter Abscheidung eines festen Körpers. Nach 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde von der wieder erkalteten Lösung der Niederschlag getrennt. Nach der schon öfter beschriebenen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes schied es sich aus heißem Eisessig in hellgelben Kristallen ab, die unter Zersetzung von 235—236° schmolzen.

0.1659 g Substanz gaben 0.2944 g CO₂ und 0.0331 g H₂O

0.1977 g " " 0.2072 g AgCl.

Ber. für C₁₁H₆O₄Cl₂: 48.36 C, 2.22 H, 25.98% Cl.

Gef.: 48.40 C, 2.23 H, 25.93% Cl.

3-Aceto-5-oxysulfotoluol-6,8-dichlorcumarin
(XVIII).

2 g der Verbindung XVII wurden, in Pyridin gelöst, mit 1.39 g *p*-Toluolsulfochlorid zur Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Stehen schied Wasser einen festen Körper ab, der, mit Natronlauge von phenolischen Bestandteilen gereinigt, aus Alkohol Kristalle vom Schmelzpunkt 150–151° ergab.

0.1629 g Substanz gaben 0.3013 g CO₂ und 0.0391 g H₂O

0.2106 g " " 0.1159 g BaSO₄.

Ber. für C₁₈H₁₃O₆SCl₂: 50.57 C, 2.83 H, 7.51% S.

Gef.: 50.44 C, 2.68 H, 7.56% S.